**UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO
INSTITUTO DE FÍSICA DE SÃO CARLOS**

GREGÓRIO COUTO FARIA

**Estudo da estrutura e dinâmica molecular em
filmes de polifluorenos e correlações com a
fotoluminescência**

São Carlos
2008

GREGÓRIO COUTO FARIA

Estudo da estrutura e dinâmica molecular em filmes de polifluorenos e correlações com a fotoluminescência

Dissertação apresentada ao programa de pós-graduação em Física do Instituto de Física de São Carlos da Universidade de São Paulo para obtenção do título de Mestre em ciência.

Área de concentração: Física Aplicada
Orientador: Prof. Dr. Eduardo Ribeiro de Azevêdo

São Carlos
2008

AUTORIZO A REPRODUÇÃO E DIVULGAÇÃO TOTAL OU PARCIAL DESTES
TRABALHOS, POR QUALQUER MEIO CONVENCIONAL OU ELETRÔNICO, PARA
FINS DE ESTUDO E PESQUISA, DESDE QUE CITADA A FONTE.

Ficha catalográfica elaborada pelo Serviço de Biblioteca e Informação IFSC/USP

Faria, Gregório Couto

Estudo da estrutura e dinâmica molecular em filmes de
polifluorenos e correlações com a fotoluminescência / Gregório Couto
Faria; orientador Eduardo Ribeiro de Azevedo.-- São Carlos, 2008.

156p.

Dissertação (Mestrado em Ciência - Área de concentração: Física
Aplicada) – Instituto de Física de São Carlos da Universidade de São
Paulo.

1. Polímeros emissores de luz. 2. Polifluorenos. 3.
Fotoluminescência. 4. Ressonância magnética nuclear. 5. Difração de
raio-x. I. Título.

FOLHA DE APROVAÇÃO

Gregório Couto Faria

Dissertação apresentada ao Instituto de Física
de São Carlos da Universidade de São Paulo
para obtenção do título de Mestre em Ciências.
Área de Concentração: Física Aplicada

Aprovado em: 09/04/2008

Comissão Julgadora

Prof. Dr. Eduardo Ribeiro de Azevêdo

Instituição: IFSC/USP

Assinatura

Eduardo Ribeiro de Azevêdo

Prof. Dr. Antonio Aprigio da Silva Curvelo

Instituição: IQSC/USP

Assinatura

Aprigio

Prof. Dr. Luiz Alberto Colnago

Instituição: EMBRAPA

Assinatura

Colnago

Aos meus pais Roberto Mendonça Faria e Marta Regina Couto Faria e minha namorada Maria Elisa Toledo Piza, pelo amor incondicional, companheirismo, apoio e compreensão durante todas as fases deste trabalho.

AGRADECIMENTOS

Ao Professor Dr. Eduardo Ribeiro de Azevêdo pela magnífica orientação, pelos valiosos ensinamentos, pelo apoio, amizade e grande entusiasmo durante todas as etapas deste trabalho.

Ao Professor Dr. Tito José Bonagamba pela amizade e sabedoria com que comandou o LEAR no período em que aqui estive.

À Professora Dra. Teresa D. Z. Atvars e ao Dr. Rafael Di Falco Cossello pela amizade, por providenciarem amostras sempre que necessário e pelo apoio na realização das medidas de fotoluminescência.

À Professora Dra. Íris Torriani e ao Dr. Tomás Plivelic pela amizade e apoio durante as medidas no Laboratório Nacional de Luz Síncrotron.

Aos Professores do IFSC José Carlos Egues de Menezes, Alvicler Magalhães, Valtencir Zucolotto, Osvaldo Novais de Oliveira Junior, Eduardo Ernesto Castellano e Klaus Werner Capelle, pelas disciplinas cursadas que muito me ensinaram.

Aos técnicos do Grupo de RMN: Odir Adolfo Canevarollo, João Gomes da Silva Filho e José Carlos Gazziro, em especial ao Aparecido D. F. de Amorim e Edson Luiz G. Vidoto, pelo apoio e ajuda na elaboração do famoso “criostato” e no reparo das sondas do Varian.

Aos técnicos do Grupo de Polímeros “*Bernard Gross*”: Níbio José Mangerona, José Roberto Bertho e Ademir Soares pelo apoio e ajuda sempre que precisei.

Às secretárias Isabel A. P. de Oliveira, Rosangela Maria Marcondes de Oliveira e Nilzelí A. Nery pelo apoio.

A quatro amigos em especial, pelas valiosas discussões, amizade, companheirismo e pelos momentos de descontração que muito me ajudaram durante este trabalho. São eles: André Alves de Souza (KÇL), Edivaldo Queiroz (Ed), Giovani Gozzi (Giggio) e Rafael Henriques Longaresi (KLB).

Aos amigos que fiz durante os 19 meses de LEAR: Arthur Araújo, Rubén Auccaise, André Gavine, João Teles de Carvalho Neto, Carlos Alexandre Brasil, Alviclér Magalhães, André Luiz Bathista, Rodrigo Oliveira Silva, José Roberto Tozoni, e Bruno Barbagalo.

Aos amigos do grupo de Polímeros *Bernhard Gross*: Alexandre Maciel, Washington Souza, Ronny Ribeiro e Thiago Cazati.

A todos os meus familiares, em especial ao meu avô Francisco Brás Couto e minha avó Ceniria Flávio Simões Couto pelo amor incondicional, exemplo de vida e carinho durante meus anos de vida. Vocês estarão eternamente em meu pensamento.

Aos meus pais, Roberto Mendonça Faria e Marta Regina Couto Faria, minha irmã Julia Couto Faria e minha namorada Maria Elisa Machado Toledo Piza por tudo de bom que fizeram para mim, pelo amor e carinho com que sempre me trataram e por sempre estarem ao meu lado.

Ao Instituto de Milênio de Materiais Poliméricos (IMMP) pelo apoio financeiro.

À FAPESP pela bolsa de estudos concedida.

"It was a little over fifty years ago that George Uhlenbeck and I introduced the concept of spin ... It is therefore not surprising that most of young physicists do not know that spin had to be introduced. They think that it was revealed in Genesis or perhaps postulated by Sir Isaac Newton, which most young physicists consider to be about simultaneous."

Samuel A. Goudsmit – 1976

RESUMO

Neste trabalho, apresentamos uma investigação sistemática da microestrutura e da dinâmica de dois polímeros emissores de luz derivados do polifluoreno, a saber, *Poly(9,9-dioctylfluorenyl-2,7-diyl)* (BE 329) and *Poly[(9,9-dioctyl-2,7-divinylene-fluorenylene)-alt-co-{2-methoxy-5-(2-ethyl-hexyloxy)-1,4-phenylene}]* (GE 108), utilizando técnicas de Difração de Raios X em Alto Ângulo (WAXD), Espalhamento de Raios X em Baixo Ângulo (SAXS), Ressonância Magnética Nuclear (RMN) no estado sólido, Análise Térmica Dinâmico-Mecânica (DMTA) e Espectroscopia de Fotoluminescência (PL). Em relação as propriedades estruturais, diferenças notáveis entre a microestrutura de ambos os polímeros foram observadas. As medidas de WAXD revelaram a presença de cristalinidade nos filmes da amostra BE 329 (cristalinidade de aproximadamente 47 %) e, também, que o polímero sofre uma modificação estrutural em 433 K. Em contrapartida, as mesmas medidas na amostra GE 108 não revelaram a presença de cristalinidade, mas sim a de estruturas agregadas similares a fases mesomórficas típicas de cristais líquidos. A interpretação dos dados foi feita assumindo um modelo estrutural, onde a distância entre anéis aromáticos coplanares (empilhados) é de $d_1 = \sim 4.5 \text{ \AA}$, e o espaçamento lateral entre eles é de $d_2 = \sim 18 \text{ \AA}$. Estas distâncias possibilitaram a associação com os picos de WAXD, que foram obtidos em diversas temperaturas e revelaram que até aproximadamente 380 K, o parâmetro d_1 não muda consideravelmente, entretanto, a partir desta temperatura começa a mudar com intensidade, até atingir $5.5 \text{ \AA}$ em 413 K. Em contrapartida, o parâmetro d_2 varia intensamente até 330 K, permanecendo praticamente estável até 413 K. Por DMTA,

ambos os polímeros apresentaram uma relaxação em aproximadamente 210 K e outra em aproximadamente 370 K. A natureza microscópica das relaxações foi elucidada via métodos de RMN capazes de detectar dinâmica molecular de grupos químicos individuais. Mostramos que a relaxação em baixa temperatura é associada a movimentos da cadeia lateral, que apresentaram energia de ativação de aproximadamente 20 kJ/mol para ambos os polímeros. Mesmo apresentando energias de ativação similares, pudemos observar que a fração móvel das cadeias laterais do GE 108 é maior, indicando a presença de cadeias laterais rígidas no BE 329, provavelmente relacionado a fase cristalina. Medidas de RMN também revelaram a presença de movimentos lentos (com tempo de correlação de ms) na cadeia principal, principalmente acima de 370 K, indicando que a relaxação em mais alta temperatura observada por DMTA está associado a este tipo de dinâmica. Analisados em conjunto, esses resultados indicam que o início dos movimentos das cadeias laterais produz um aumento do espaçamento lateral dos anéis aromáticos nas estruturas agregadas, facilitando o início de movimentos de torção na cadeia principal. Além disso, em 370 K, o aumento da amplitude dos movimentos na cadeia principal induz o aumento da distância entre anéis agregados. Por fim, o entendimento da evolução estrutural e da dinâmica dos diferentes grupos químicos foi aplicado para explicar mudanças observadas nos espectros de PL em função da temperatura. Particularmente as variações de amplitude e deslocamentos para o azul dos espectros de PL foram diretamente associadas com processos de dissociação (aumento da distância) dos anéis agregados e com o aumento dos movimentos de torção dos anéis favorecidos pelo ganho de dinâmica na cadeia lateral.

Palavras Chave: Polímeros emissores de luz. Polifluorenos. Fotoluminescência.

Ressonância Magnética Nuclear. Difração de Raios X.

ABSTRACT

In this work we present an investigation of the microstructure and dynamics of two Polyfluorene based polymers, said *Poly(9,9-dioctylfluorenyl-2,7-diyl)* (BE 329) and *Poly[(9,9-dioctyl-2,7-divinylene-fluorenylene)-alt-co-{2-methoxy-5-(2-ethyl-hexyloxy)-1,4-phenylene}]* (GE 108), using Wide-Angle X-ray Scattering (WAXS), Solid-State Nuclear Magnetic Resonance (NMR), Dynamic Mechanical Thermal Analysis (DMTA) and Fluorescence Spectroscopy (PL). Concerning the structural properties, remarkable differences between the microstructure of both polymers were found. The WAXS measurements revealed that cast films prepared with BE 329 are semi-crystalline (with crystallinity ration of ~ 47 %) and undergo a structural modification at ~ 433 K. In contrast, WAXS measurements revealed that Ge108 as cast films do not present crystallinity, but forms aggregated structures similar to a mesomorphic liquid crystal phase, such as observed in MEH-PPV like polymers. Assuming a model for the aggregated structure, where the phenyl rings planes are stacked parallel to each other with an average distance of $d_1 = \sim 4.5$ Å and laterally spaced by $d_2 = \sim 18$ Å, it was possible to associate these distances with specific peaks in the WAXS pattern. By doing so, the evolution of d_1 and d_2 as a function of temperature was probed, revealing that d_1 remains mostly constant as a function of temperature until ~ 380 K and then start increasing, reaching 5.5 Å at 413 K. d_2 also present a trend change at ~ 380 K, but in this case it first increases swiftly and than become more constant. The DMTA data show that both polymers have a low temperature relaxation at ~ 210 K and a high temperature relaxation at ~ 373 K. The microscopic nature of these relaxations was

elucidated by solid-state NMR methods capable of detecting molecular dynamics of individual chemical groups[6]. It was shown that the low temperature relaxation is associated with motion in the side-chain, occurring with activation energies of ~ 20 kJ/mol in both polymers. Despite the similar activation energies, it was also observed that the fraction of mobile side chains is higher in the GE 108 sample, pointing to the presence of rigid side-chains in BE 329, probably in the crystalline phase. Besides, NMR measurements also revealed the presence of slow motions (ms correlation time range) in the polymers backbones, mainly above 370 K, showing that the high temperature relaxation observed by DMTA is associated to this kind of motion. Again, the fraction of mobile segments was higher for the GE 108 sample, indicating that these dynamic processes mostly occur in the amorphous part of the polymers. Put together, these results show that the onset of the side chain motion produces the increase in the lateral spacing of the phenyl ring in the aggregated structures, facilitating the onset of torsional motion in the backbone. Besides, at 370 K the increase in the amplitude of the backbone motions induces the increase in the distance between the stacked phenyl rings. This behavior explains many aspects of the temperature dependence of the Fluorescence spectra of the polymers. Particularly, the changes in the intensity and the blue shift of the PL spectra were associated with the dissociation of the phenyl rings and the increase of torsional motion in the main chain, which are facilitated by the onset of the side-chain motions.

Keywords: Light emitting polymers. Polyfluorene. Nuclear magnetic resonance. Photoluminescence. X ray diffraction.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1.1 - Estrutura do <i>trans</i> -Poliacetileno.	23
Figura 1.2 - Estrutura Molecular do PPV e dois de seus derivados	25
Figura 1.3 - Exemplos de polifluorenos	26
Figura 2.1.1 - Escalas de tempo e comprimento de materiais poliméricos	29
Figura 2.2.1 – Esquema da hibridização sp^2 e da configuração dos orbitais σ e π	31
Figura 2.2.3 – Ilustração da dimerização da cadeia e do efeito da Instabilidade de Peierls	33
Figura 2.3.1 – Diagrama de Energia ilustrando o Princípio de Frack-Condon.....	35
Figura 2.3.2 – Ilustração da simetria entre os espectros de Fluorescência e Absorção	36
Figura 2.4.1 – Esquema da tensão provocada pelo equipamento de DMTA e subsequente deformação da amostra	38
Figura 2.5.1 – Difratoograma de uma amostra de mono-cristal	40
Figura 2.5.2 – Difratoograma de uma amostra de poli-cristal	41
Figura 2.5.3 – Difratoograma de uma amostra com determinada organização molecular	42
Figura 2.5.4 – Difratoograma de uma amostra com determinada organização molecular e estruturas com determinado grau de organização	42
Figura 2.5.1.1 – Esquema da descrição do modelo de Bragg	44
Figura 2.5.2.1 – Dado experimental composto por plano cristalino e halo amorfo	48
Figura 2.5.2.2 – Modelo idealizado para o empacotamento dos polímeros com cadeia principal rígida e cadeia lateral móvel: A) cadeia principal monocamada; arranjo sindiotático; B) cadeia principal bi-camada; arranjo isotático C) difratograma de WAXD para diversos metacrilatos amorfos	49

Figura 2.5.2.3 – A) Estrutura química do MEH-PPV e difratogramas 2D de WAXD para as incidências B) rasante e C) normal	51
Figura 2.5.2.4 – Esquema de incidência em amostra anisotrópica	52
Figura 2.5.2.5 – Esquema de incidência em amostra isotrópica	52
Figura 2.6.4.1 – A) Ilustração do MAS e B) dados experimentais do surgimento das bandas de rotação, e sua evolução com a frequência	62
Figura 2.6.6.1 – Sequência de pulsos da técnica de CPMAS	64
Figura 2.6.7.1 – Sequência de pulsos da metodologia de DIPSHIFT	66
Figura 2.6.7.2 – Dependência da curva de DIPSHIFT com a amplitude da interação dipolar	67
Figura 2.6.7.3 – A) Geometria do movimento simulado e Dependência da curva de DIPSHIFT com o tempo de correlação, comparando B) simulação por dinâmica de spin e pelo método Anderson-Weiss (AW) a ser discutido a seguir e C) região de validade da simulação de AW	68
Figura 2.6.8.1 – Sequência de pulsos da metodologia de <i>Exchange</i>	73
Figura 2.6.8.2 – Sequência de pulsos da metodologia de CODEX	74
Figura 2.6.8.3 – Gráfico da Intensidade $E(t_m, Nt_r)$ como função de Nt_r , para a amostra DMS ^[65] . É mostrado também simulações para diversos ângulos de reorientação.....	77
Figura 3.1.1 – Estrutura molecular dos polímeros estudados nesta dissertação: A) BE 329 e B) GE 108	81
Figura 3.1.1.1 – Curvas da distribuição de massa dos polímeros, obtidas pela técnica de GPC	84
Figura 3.1.2.1 - Curvas de análise Termogravimétrica (TG); polímeros utilizados degradam somente em altas temperaturas (acima de 650 K)	86
Figura 3.1.3.1 - Curvas de DSC dos polímeros sob atmosfera dinâmica de argônio	88
Figura 3.1.3.2 – Curvas de DSC de diversos oligômeros e do polímero de polifluoreno. Observa-se a mudança da posição da linha de base com o número de meros	89

Figura 3.2.1 – Gráficos obtidos para análise de relaxações a partir da técnica DMTA: A) amostra BE 329 e B) amostra GE 108.....	90
Figura 3.3.1 – Ilustração das duas formas de incidência de radiação nos filmes: A) Normal ao plano do filme e B) rasante ao plano do filme	93
Figura 3.3.2 – A) Aparato experimental utilizado nas medidas de SAXS/WAXD, B) porta amostra para incidência normal e rasante	94
Figura 3.3.1.1 – Difratoograma 2D a 298 K para ambas as incidência – Amostra BE 329.....	95
Figura 3.3.1.2–A) Deconvolução da porção cristalina e halo amorfo da curva experimental de WAXD da amostra BE 329	96
Figura 3.3.1.3–A) Difratoogramas 1D da amostra de BE 329 com incidência rasante e normal	97
Figura 3.3.1.4 – Dinâmica de Cristalização da amostra BE 329	99
Figura 3.3.1.5 –Razão entre a Intensidade da cristalina com a amorfa da amostra BE 329	100
Figura 3.3.1.6 – Difratoograma 2D das três fases da amostra BE 329	101
Figura 3.3.1.7– Curvas de WAXD das três fases da amostra BE 329	101
Figura 3.3.1.8 – Modelo proposto por Chen e colaboradores para a fase cristalina alfa da amostra BE 329, observados ao longo do eixo A) c e B) b	102
Figura 3.3.1.9 – Gráfico do difratograma 1D da fase alfa da amostra BE 329 deconvoluída	104
Figura 3.3.1.10 –Medida de SAXS da amostra BE 329	105
Figura 3.3.2.1 –Difratoograma 2D a 298 K para ambas as incidência – Amostra GE 108	106
Figura 3.3.2.2 –Difratoograma 1D a 298 K para ambas as incidência – Amostra GE 108	107
Figura 3.3.2.3 –Ilustração dos parâmetros da cela unitária do polímero GE 108	108

Figura 3.3.2.4 – Espectro de WAXD em diversas temperaturas para ambas incidências	109
Figura 3.3.2.5– Deslocamento dos picos das medidas de WAXD da amostra GE 108 para diferentes temperaturas em ambas incidências	110
Figura 3.3.2.6 – Medida de SAXS para amostra GE 108	113
Figura 3.4.1.1 – Espectro de CPMAS a temperatura ambiente com linhas assinaladas aos respectivos carbonos	115
Figura 3.4.1.2 – Espectros de CPMAS para várias temperatura de ambas amostras	116
Figura 3.4.2.1 – Dados de DIPSHIFT para várias temperaturas da amostra BE 329	117
Figura 3.4.2.2 – Dados de DIPSHIFT para várias temperaturas da amostra GE 108	119
Figura 3.4.2.3 – Curvas de DIPSHIFT a 313 K das regiões assinaladas de ambas amostras	120
Figura 3.4.2.4 – Curvas para o ajuste dos parâmetros da teoria de AW da amostra BE 329	122
Figura 3.4.2.5 – Curvas de DIPSHIFT da amostra BE 329 experimental e ajuste usando AW para o carbono em 24 ppm.....	123
Figura 3.4.2.6 – Curvas de DIPSHIFT da amostra BE 329 experimental e ajuste usando AW para o carbono em 32 ppm.....	124
Figura 3.4.2.7 – Gráfico de Arrhenius de ambos os carbonos analisados	125
Figura 3.4.2.8 – Curvas de DIPSHIFT da amostra GE 108 experimental e ajuste usando AW para o carbono em 24 ppm.....	126
Figura 3.4.2.9 – Curvas de DIPSHIFT da amostra GE 108 experimental e ajuste usando AW para o carbono em 32 ppm.....	127
Figura 3.4.2.10 – Gráfico de Arrhenius de ambos os carbonos analisados	128
Figura 3.4.3.1 – Espectros de referencia, CODEX e subtração entre eles para a mostra BE 329	130
Figura 3.4.3.2 – Espectros de referencia, CODEX e subtração entre eles para a mostra GE 108	132
Figura 3.5.1 – Espectro de fotoluminescência da amostra GE 108 excitada em 337 nm. A) Espectros em função da temperatura e B) Integral normalizada dos espectros obtidos	134

Figura 3.5.2 – Análise do deslocamento do pico principal em função da temperatura. Observa-se mudanças nas regiões próximas às transições observadas	135
Figura 3.5.3 – Espectro de fotoluminescência da amostra BE 329 excitada em 337 nm. A) Espectros em função da temperatura e B) Integral normalizada dos espectros obtidos	136
Figura 3.5.4 – Análise do deslocamento do pico principal em função da temperatura. Observa-se mudanças nas regiões próximas às transições observadas	137
Figura 3.5.5 – Espectro de emissão da amostra BE 329 das três fases cristalinas	138
Figura 3.6.1 – Representação da morfologia utilizada pelos autores do artigo [88]: a) HB e b) π S.....	143

LISTA DE TABELAS

Tabela 3.1.1 – Principais parâmetros característico dos polímeros analisados	81
Tabela 3.1.1.1 – Valores da média ponderal das massas; massa molar média numérica e de polidispersividade calculados a partir dos gráficos obtidos pela técnica GPC	84
Tabela 3.1.3.1 – Temperatura de transição observada por DSC	89
Tabela 3.2.1 – Temperatura de transição de cada polímero obtidos por DMTA	92

LISTA DE ABREVIATURAS

CODEx	<i>Centerband-Only Detection of Exchange</i>
CP	Polarização Cruzada
DD	Desacoplamento Dipolar
DIPSHIFT	<i>Dipolar Chemical Shift Correlation</i>
DMTA	Análise Térmica Dinâmico-Mecânica
DSC	Calorimetria Diferencial Exploratória
GPC	Cromatografia por Permeação em Gel
HOMO	<i>Highest Occupied Molecular Orbital</i>
LC	Cristal Líquido
LCD	<i>Display</i> de Cristal Líquido
LG	Lee-Goldburg
LNLS	Laboratório Nacional de Luz Síncrotron
LUMO	<i>Lowest Unoccupied Molecular Orbital</i>
MAS	Rotação em Torno do Ângulo Mágico
MEH-PPV	Poli[2-metoxi-5-(2-etilhexiloxi)-1,4-fenilenovinileno]
MH-PPV	Poli(2-metoxi-5-hexiloxi-p-fenilenovinileno)
M_n	Massa Molar Numérica Média
M_w	Massa Ponderal Média
PF	Polifluoreno
PL	Fotoluminescência

PLED	Diodos Poliméricos Emissores de Luz
PMLG	<i>Phase-Modulated</i> Lee-Goldburg
PPV	Poliparafenileno de vinileno
rf	Radio Frequência
RGB	<i>Red-Green-Blue</i>
RMN	Ressonância Magnética Nuclear
SAXS	Espalhamento de Raios X de Baixo Ângulo
SSH	Modelo de Su-Schrieffer-Heeger
T _g	Transição Vítrea
TPPM	<i>Two Pulse Phase Modulation</i>
TGA	Termogravimetria
TMA	Análise Térmica Mecânica
WAXD	Difração de Raios X de Alto Ângulo

SUMÁRIO

1	Introdução.....	22
2	Introdução do Material e das Técnicas Utilizadas.....	28
2.1	Sistemas Poliméricos	28
2.2	Polímeros Conjugados	30
2.3	Processos de Absorção Luminescência.....	34
2.4	Análise Térmica Dinâmico-Mecânica.....	37
2.5	Espalhamento e Difração de Raios X.....	39
2.5.1	Princípios Básicos de Difração de Raios X.....	43
2.5.2	Difração de Raios X em Sistemas Poliméricos	47
2.5.3	Espalhamento de Raios X em Baixo Ângulo	53
2.6	Ressonância Magnética Nuclear	54
2.6.1	Interações de Spin Nuclear	55
2.6.2	Excitação e Detecção de ^{13}C em Amostras Orgânicas	57
2.6.3	Desacoplamento Dipolar	58
2.6.4	Rotação da Amostra em Torno do Ângulo Mágico	59
2.6.5	Polarização Cruzada	62
2.6.6	O Experimento de CP-MAS	63
2.6.7	Dipolar-Chemical Shift Correlation (DIPSHIFT)	65
2.6.7.1	Aproximação de Anderson-Weiss	68
2.6.8	Centerband-Only Detection of Exchange (CODEX)	72
3	Resultados e Discussões	79
3.1	Caracterização Básica dos Polifluoreno.....	79
3.1.1	Cromatografia por Permeação em Gel.....	82
3.1.2	Análise Termogravimétrica	85
3.1.3	Calorimetria Exploratória de Varredura	86
3.2	Análise Térmica Dinâmico-Mecânica.....	90
3.3	Espalhamento e Difração de Raios X.....	92
3.3.1	Amostra BE 329	95
3.3.2	Amostra GE 108	105
3.4	Ressonância Magnética Nuclear	113
3.4.1	CPMAS.....	114
3.4.2	DIPSHIFT.....	117
3.4.3	CODEX.....	130
3.5	Fotoluminescência	134
3.6	Correlação dos Resultados Experimentais.....	140
4	Conclusões e Perspectivas	144

4.1	Conclusões	144
4.2	Perspectivas	147
	Referencias.....	149

1. Introdução

Materiais poliméricos estão, na maioria das vezes, correlacionados a substâncias com características dielétricas e que são utilizadas, entre outros, na isolação de cabos e fios elétricos, peças automotivas, embalagens, borrachas, e até mesmo na indústria de cosméticos.

Entretanto, este panorama começou a mudar quando, em meados de 1970, o Prof. Dr. Hideki Shirakawa da Universidade de Tasukaba (Japão) recebeu em seu laboratório um estudante coreano chamado Chwan-Kang Chiang não muito familiarizado com o idioma japonês. Shirakawa transcreveu uma rota para que o aluno sintetizasse um polímero denominado poliacetileno. Não compreendendo corretamente Shirakawa, o aluno adicionou uma quantidade aproximadamente 100 vezes maior de catalisador do que o recomendado na rota de síntese. O resultado foi um filme polimérico que brilhava como prata. Shirakawa achou aquilo interessante, mas acabou reservando o material para futura análise.

Figura 1.1 – Estrutura do *trans*-Poliacetileno.

Algum tempo depois, o Prof. Dr. Alan MacDiarmid da Universidade da Pensilvânia encontra Shirakawa em uma conferência no Japão, toma conhecimento dos polímeros “metálicos” sintetizados pelo grupo de Shirakawa e o convida para visitar seu laboratório nos Estados Unidos. Após realizarem alguns experimentos notaram que a oxidação do novo polímero por adição de um iodo aumentava sua condutividade cerca de 10 milhões de vezes, atingindo valores semelhantes aos dos metais. Decidiram consultar o Prof. Dr. Alan Heeger então na Universidade da Pensilvânia, um dos maiores especialistas na área de física da matéria condensada. A conclusão foi que em 1977, os três pesquisadores assinaram um artigo^[1], onde publicaram a descoberta deste novo material. Com este trabalho, os três pesquisadores foram laureados com o Prêmio Nobel de Química de 2000^[2].

Esta descoberta gerou, até então, um inimaginável leque de aplicações, sendo que inúmeros artigos foram publicados baseado nos trabalhos pioneiros de Shirakawa, Heeger e MacDiarmid. Para se ter uma idéia do impacto deste trabalho, até o momento da redação desta dissertação, o artigo tinha gerado cerca de 1300 citações.

Uma das vertentes que se abriu após os trabalhos pioneiros dos Nobéis foi o dos polímeros conjugados emissores de luz^[3-12], os quais apresentam a propriedade de emitir

luz quando excitados por algum agente externo, como voltagem, corrente elétrica ou radiação eletromagnética^[12, 13].

Dentre os primeiros polímeros emissores de luz que apareceram, a classe de derivados do poliparafenileno de vinileno (PPV) foi a que mais se destacou, pela sua significativa luminescência e um “*band gap*” de aproximadamente 2.2 eV – emitindo uma luz alaranjada^[6, 14-17]. Dentro da classe do PPV, alguns derivados obtiveram grande sucesso, como por exemplo o poli(2-metoxi-5-hexiloxi-p-fenilenovinileno) (MH-PPV) e o poli[2-metóxi-5-(2-etilhexilóxi)-1,4-fenilenovinileno] (MEH-PPV)^[18-24]. Esta classe de polímeros emissores de luz (PPV) se destacou principalmente após o trabalho pioneiro do Dr. Jeremy Burroughes e Prof. Dr. Richard Friend, ambos da Universidade de Cambridge, Inglaterra^[6]. Neste trabalho, foi reportado o primeiro dispositivo do tipo diodo a base de polímero luminescente, no caso o PPV, que emitiu luz ao ser excitado por um campo elétrico externo^[6]. Este trabalho abriu uma enorme possibilidade de aplicação dos dispositivos, especialmente na indústria eletro/optoeletrônica. Para se ter uma idéia do impacto deste trabalho na comunidade científica, até 2007 o trabalho foi citado cerca de 5800 vezes.

Figura 1.2 – Estrutura molecular do PPV e dois de seus derivados.

Entretanto, alguns dos principais problemas enfrentados pelos pesquisadores da área foram a facilidade com que os polímeros degradavam, seja devido ao excesso de luz (foto-degradação), seja devido ao excesso de oxigênio (degradação por oxidação) – o que ocasionava a perda das propriedades desejáveis^[25-29] – e, principalmente, a dificuldade de obter polímeros que emitissem em regiões de alto *band-gap* (nas cores azul e violeta). Uma grande corrida se iniciou em busca de polímeros mais estáveis e eficientes que os da família do PPV. Dentre as classes que surgiram, a família dos polifluorenos (PF) são as mais utilizadas atualmente, tendo apresentado grande sucesso nas aplicações em optoeletrônica^[30-42]. De fato, a grande maioria dos trabalhos atuais que descrevem avanços no processamento e durabilidade da camada emissiva de diodos poliméricos emissores de luz (PLED) reportam o uso de polifluorenos e seus derivados^[43-50]. Os polifluorenos, além de apresentarem alta eficiência de emissão no azul, apresentam a facilidade de serem

sintetizados de modo a formar copolímeros com outros polímeros emissores de luz, por exemplo o PPV, podendo assim emitir em toda a faixa do visível ^[45,47].

Figura 1.3 - Exemplos de polifluorenos: A) Estrutura química do polifluoreno apresentando diferentes terminações R₁, R₂ e R₃; B) do poli(2,7-9,9-di-2-etilfluorenilenoetileno) e C) poli(9,9-dietilfluoreno).

Entretanto, mesmo com o enorme avanço tanto nas sínteses de polímeros luminescentes, como também na forma de processamento da camada ativa de dispositivos, ainda há muito a ser feito e compreendido. Em especial, procura-se entender a correlação entre as alterações morfológicas, estruturais e dinâmicas das cadeias poliméricas em suas propriedades ópticas e elétricas ^[51, 52].

Neste contexto, este trabalho visa utilizar um conjunto de técnicas para realizar um estudo da influência da dinâmica e estrutura molecular nas propriedades de luminescência de filmes de polifluoreno e um de seus derivados, formado pela copolimerização de PF com MEH-PPV. Para isso, realizamos medidas preliminares para

a caracterização inicial dos polímeros utilizados, tais como: Cromatografia por Permeação em Gel (GPC), para determinar a distribuição de massa dos polímeros estudados; Termogavimetria (TGA), para conhecer a dinâmica de perda de massa molar em função da temperatura; Calorimetria Diferencial Exploratória (DSC) e Análise Dinâmico-Mecânica (DMTA), para apontar as temperaturas de relaxação dos materiais.

Em posse destes resultados, realizamos medidas de difração/espalhamento de raios X de alto e baixo ângulo (WAXD e SAXS) no Laboratório Nacional de Luz Síncrotron (LNLS) em diversas temperaturas para estudar a evolução da estrutura. Técnicas de Ressonância Magnética Nuclear (RMN) foram utilizadas para estudar a dinâmica molecular de diferentes segmentos da cadeia polimérica. Por fim, medidas de fotoluminescência em função da temperatura foram obtidas para realizar a correlação com os dados anteriores.

Esta dissertação está dividida em quatro capítulos, sendo primeiro esta introdução. O segundo trata da introdução do material e das principais técnicas utilizadas. No terceiro capítulo, apresentamos e discutimos os resultados experimentais. O quarto capítulo é reservado para as conclusões gerais e perspectivas.

2. Introdução do Material e das Técnicas Utilizadas

Neste capítulo discutiremos os aspectos básicos relacionados aos polímeros e às principais técnicas utilizadas nesta dissertação.

2.1 Sistemas Poliméricos

Um dos principais objetivos da Física e Ciência dos Materiais é estabelecer relações entre estrutura microscópica e propriedades macroscópicas, de modo a desenvolver o conhecimento básico e melhorar o desempenho de novos materiais. Isto é particularmente importante para polímeros, cujo comportamento depende tanto da

estrutura microscópica quanto da organização dessas estruturas no estado sólido, envolvendo enormes escalas de tempo e comprimento, conforme ilustrado na figura 2.1.1.

Figura 2.1.1: Escalas de tempo e comprimento de materiais poliméricos e as respectivas unidades conformacionais.

Muitos polímeros são amorfos, cujas cadeias são aleatórias na escala mesoscópica; outros podem se cristalizar parcialmente, formando estruturas lamelares separadas por regiões não-cristalinas. Sistemas constituídos por diferentes polímeros apresentam-se com separação de fase, nas formas micelar, cilíndrica ou lamelar, dependendo da fração de cada um dos seus componentes. Ao nível macroscópico, o comportamento mecânico dos polímeros é normalmente avaliado através de pequenas barras (mm-cm) e o produto final pode ser um tubo plástico ou um pára-choque de automóveis, de grandes dimensões (m). Este extraordinário intervalo de propriedades apresentado pelos polímeros resulta de inúmeros parâmetros que governam a organização das moléculas no estado sólido. Além disso, a formação de blendas, copolimerização, a mistura de aditivos, a intercalação em

compostos inorgânicos e a confecção de compostos orgânico-inorgânicos podem melhorar as características destes materiais. Portanto, a caracterização dos polímeros e compostos derivados deve ser altamente seletiva e deve cobrir largas escalas de tempo (no caso da dinâmica) e comprimento.

A análise destas características requer a utilização de ferramentas analíticas poderosas e, de fato, todas as variantes de microscopia, espectroscopia, espalhamento, relaxação e simulação computacional são usadas nesta área de pesquisa. Nenhuma destas técnicas, sozinha, pode prover todas as informações necessárias e contínuos avanços nas técnicas atuais são constantemente necessários.

2.2 Polímeros Conjugados

Dentre a classe dos materiais poliméricos, os Polímeros Conjugados têm apresentado grande importância no cenário industrial e acadêmico atual. Polímeros conjugados são caracterizados pela alternância de ligações duplas e simples entre os carbonos da cadeia principal. Esta configuração implica em uma hibridização sp^2 dos átomos de carbono. Isso faz com que três elétrons de valência formem o orbital molecular σ ligante ao longo da cadeia polimérica e da ligação C-H, e o quarto elétron da valência, localizado no orbital p_z perpendicular à cadeia polimérica, superponha-se ao elétron p_z adjacente para formar o orbital π .

Figura 2.2.1– Esquema da hibridização sp^2 e da configuração dos orbitais σ e π na cadeia polimérica.

A origem das propriedades semicondutoras dos polímeros conjugados pode ser entendida por análise da cadeia conjugada do *trans*-poliacetileno, que é constituída pela alternância de ligações simples e duplas entre os carbonos $(-CH=C)_n$, conforme ilustrado na figura 1.1.

Em 1979 três pesquisadores, Su, Schrieffer e Heeger ^[53] propuseram um modelo, conhecido como SSH, baseado no modelo *tight-binding* ^[54], onde calcularam parâmetros relacionados à estrutura de banda unidimensional e as energias relacionadas a ela.

O Hamiltoniano do modelo contém dois termos: o primeiro devido à energia elástica da ligação entre um átomo de carbono e seus respectivos vizinhos; e o segundo é a contribuição do modelo *tight-binding* somente para os elétrons do orbital π .

Escrevendo o Hamiltoniano e, supondo que todos os carbonos da cadeia principal do poliacetileno são igualmente espaçados, obtemos a seguinte expressão:

$$H_o + H_p = \left(\frac{K_o}{2} \right) \sum_N (u_{N+1} - u_N)^2 - \sum_{N,s} t_{N,N+1} (C_{N,s}^+ C_{N+1,s} + C_{N+1,s}^+ C_{N,s}) \quad (2.2.1)$$

onde K_o é a força elástica da rede, u_n é a posição do n-ésimo átomo de carbono, $t_{n,n+1}$ é denominada integral de transferência, e $c_{n,s}^+$, $c_{n,s}$ são os operadores criação e aniquilação para elétrons π no n-ésimo átomo com spin s .

Se supusermos que as distâncias entre sucessivos carbonos da cadeia principal são iguais, ou seja, que o tamanho das ligações simples e duplas são idênticas, teremos que $u_n = 0$ para todo n , anulando o primeiro termo da equação 2.2.1, dando origem a bandas unidimensionais, cujas energias são dadas por ^[54]:

$$\varepsilon_k = -2t_o \cos ka \quad (2.2.2)$$

Como há apenas um elétron π por carbono, teremos uma banda semi-preenchida, ou seja, o poliacetileno deveria se comportar como um metal. Sabemos que não é esse o caso, uma vez que este material (não dopado) é um semicondutor. O comportamento semicondutor do poliacetileno foi explicado por Longuet-Higgins e Salem^[55,56] através de uma teoria de orbital molecular equivalente a instabilidade de Peierls para metais unidimensionais^[57]: um metal unidimensional é instável às distorções que originam “*gaps*” na energia de Fermi, desde que a energia total da banda ocupada é reduzida pela presença deste “*gap*”. Com isso ocorre uma distorção da estrutura do sistema, originando a dimerização da molécula. Isso faz com que a célula unitária do *trans*-poliacetileno passe a ser composta por dois átomos de carbono, correspondendo às unidades $(-\text{CH}=\text{CH})$. Em outras palavras, os comprimentos das ligações simples e duplas diferem, conforme ilustrado na figura 2.2.3. Desta forma, o tamanho da primeira zona de Brillouin se torna

a metade da do sistema não dimerizado, dividindo a banda π semi-preenchida em duas novas bandas: uma sub-banda π (ligante) completamente preenchida e outra π^* (anti-ligante) desocupada.

Outra consequência da distorção ocasionada pela dimerização é a ocorrência, no limite da zona de Brillouin, de uma descontinuidade entre as bandas π e π^* , fazendo com que o *trans*-poliacetileno tenha um “*gap*” em torno de 1,5 eV, comportando-se como um semicondutor como observado experimentalmente.

Figura 2.2.3 – Ilustração da dimerização da cadeia e do efeito da Instabilidade de Peierls.

2.3 Processos de Absorção e Luminescência

Transições eletrônicas em moléculas conduzem a espectros extraordinariamente ricos em linhas ou com bandas difusas e largas. Isso é devido não só as mudanças de estados eletrônicos durante as transições, mas também as mudanças de estados vibracionais e rotacionais.

Uma forma de interpretar espectros de absorção e emissão é via o Princípio de Frank-Condon^[58]. Transições de altas energias em átomos e moléculas tendem a ser bastante rápidas. Além disso, devido a diferença de massa o núcleo movimenta-se muito lentamente comparado aos elétrons. Baseado nisso, o Princípio de Franck-Condon pressupõe que durante transições eletrônicas em moléculas, podemos assumir que o núcleo atômico estará na mesma posição antes e depois da transição. Assim, se a molécula realiza uma passagem para um novo estado vibracional durante uma transição eletrônica, este novo estado tem que ser compatível com a posição nuclear e com o momentum do estado vibracional inicial da transição eletrônica em questão ^[58,59].

Em uma visão quântica, os estados vibracionais de moléculas reais são as funções de onda que dependem do estado de vibração molecular (energia potencial vibracional). A figura 2.3.1 ilustra o caso de um modelo de molécula que utiliza o potencial de Morse ^[60]. Ao absorver um fóton, a molécula é excitada de seu estado fundamental (E_0 , $v=0$) para um novo estado eletrônico (seta azul – E_1 , $v=2$). A nova configuração eletrônica resulta em um deslocamento na posição de equilíbrio do núcleo. Na figura 2.3.1, este deslocamento é representado pelo intervalo q_{10} . No estado excitado, a molécula relaxa não radiativamente, ou seja, sem emitir luz, para o menor estado vibrônico deste estado

$(E_1, v=0)$, e desta posição há um decaimento radiativo (emissão de fóton) para o estado de menor energia (seta verde da figura 2.3.1).

Figura 2.3.1 – Diagrama de Energia ilustrando o Princípio de Franck-Condon.

O Princípio de Franck-Condon é válido tanto para absorção, quanto para a emissão. Devido a isso, o espectro de absorção e emissão é especular, ou seja, apresentam uma simetria, pois, devido a relaxação não radiativas (vibrônicas), as transições serão sempre de um estado excitado n para o fundamental – no caso da emissão – e do fundamental para o um estado excitado n no caso da absorção. Essa simetria nos espectros é ilustrada na figura 2.3.2.

Figura 2.3.2 – Ilustração da simetria entre os espectros de Fluorescência e Absorção.

A banda de emissão denominada (0-0) é a banda denominada de zero-fônon. Isso porque tanto o estado inicial como o final não contém energia vibracional, ou seja, $v=0$. Os processos que controlam as relaxações da banda (0-0) são puramente intracadeia. Já as demais bandas (0-1, 0-2, etc) contém energia de estados vibrônicos, e desta forma, ao decaírem, devem relaxar em fônons para posteriormente relaxarem radiativamente. Os processos que regem essas transições são, na maioria das vezes, devidos a processos intercadeia. Em geral, os processos intercadeias causam um deslocamento do espectro para regiões de mais baixo comprimento de onda, que decorrem da agregação e formação de excímeros – estrutura formada por duas moléculas ligadas, uma no estado fundamental e outra no excitado. Entretanto, em sistemas poliméricos reais é difícil separar os diferentes processos devido às larguras das bandas.

Essencialmente, espectros de fotoluminescência em polímeros são largos devido à presença de processos inter-cadeias, associados aos efeitos de homogeneidade e

inhomogeneidades do filme, desordem conformacional e processos de múltiplos decaimentos. Além da largura das bandas, os espectros de PL podem apresentar variações na posição do pico de emissão, em outras palavras, deslocamento para o azul. Se supusermos que somente “excitons” intracadeia sejam responsáveis pela fotoluminescência, o deslocamento para o azul pode ser associado basicamente a movimentos torsionais termicamente induzidos, diminuindo o tamanho da cadeia de conjugação^[52].

2.4 Análise Térmica Dinâmico-Mecânica (DMTA)

O experimento de DMTA é particularmente interessante por se tratar de uma medida direta das relaxações térmicas dos polímeros e por apresentar sensibilidade muito superior (aproximadamente três ordens de grandeza)^[61] quando comparado às técnicas convencionais de análise térmica (Calorimétrica Exploratória de Varredura - DSC, Análise Térmica Mecânica - TMA, e etc). Além disso, a técnica é realizada com uma frequência específica de excitação, proporcionando maior seletividade da resposta no espaço das frequências. Em outras palavras, ao utilizarmos a técnica de DMTA, obtemos informações sobre processos de relaxação térmica (que estão associados à dinâmica molecular das cadeias poliméricas) que ocorrem em temperaturas e frequências específicas.

Em termos técnicos, a medida fornece informações sobre o módulo complexo de Young de um material (ou seja, razão entre tensão e deformação), quando sujeito a uma solicitação mecânica periódica, com frequência fixa^[61]. A parte real do módulo complexo

de Young é denominada módulo elástico (E') e a parte imaginária de módulo de dissipação viscosa (E''). Define-se também o módulo de amortecimento mecânico ou atrito interno ($\tan \delta = E''/E'$). Na realidade, aplica-se uma tensão mecânica no material em uma determinada frequência, e mede-se a amplitude e fase com que o material responde a essa solicitação mecânica. A diferença de fase é dada por um ângulo δ , a partir do qual é calculado os módulos elásticos e de dissipação. Quando existir na amostra algum processo de relaxação com a mesma frequência da solicitação mecânica ocorre um aumento da fase δ , devido à mudança nas propriedades visco-elásticas do material, o que faz com que a resposta ocorra com fase distinta da excitação. Dessa forma, variando-se a temperatura da amostra e fazendo a excitação a uma frequência fixa, pode-se identificar as temperaturas onde ocorrem as relaxações mecânicas, como aquelas em que ocorrem máximos locais na curva de $\tan \delta$ em função da temperatura.

Figura 2.4.1 – Esquema da tensão provocada pelo equipamento de DMTA e subsequente deformação da amostra.

2.5 Espalhamento e Difração de Raios X

Técnicas de espalhamento e difração de raios X têm sido amplamente utilizadas em pesquisas de diversos tipos de materiais, entre eles os polímeros, devido às valiosas informações fornecidas pelas técnicas. De fato, em se tratando de elucidação estrutural a difração e espalhamento de raios X são as técnicas experimentais mais poderosas, podendo chegar a elucidar a estrutura tridimensional completa em sistemas cristalinos, além de prover informações precisas sobre o ordenamento e morfologia de estruturas mesoscópicas.

Para os propósitos dessa dissertação, há basicamente quatro casos importantes que devemos discutir, a saber: i) difração em monocristais; ii) difração em policristais; iii) difração de sistemas formados por estruturas com alguma organização molecular; e iv) caso semelhante ao iii), entretanto, com estruturas com algum grau de ordenamento macroscópico.

Monocristais são caracterizados por possuírem periodicidades atômicas ou moleculares e simetrias translacionais e rotacionais muito bem definidas. Deste modo, os difratogramas 2D correspondentes são formados por um conjunto de pontos cuja simetria revela a informação da estrutura do cristal, como é mostrado na figura 2.5.1. Isso permite que através de tratamentos específicos a estrutura 3D do cristal seja elucidada com resolução atômica.

Figura 2.5.1 –Difratograma de uma amostra de mono-cristal.

Já a difração em policristais (monocristais pulverizado ou amostras que apresenta microcristais isotropicamente distribuídos) obtemos imagens formada por anéis definidos e concêntricos, conforme figura 2.5.2. Neste caso, a informação estrutural não é tão precisa, mas é possível identificar nesses difratogramas reflexões correspondentes aos diversos planos dos microcristais e acoplando os resultados com tratamentos de simulação molecular (por exemplo, técnicas de minimização de energia) também é possível inferir informações sobre a estruturas dos microcristais.

Figura 2.5.2 – Difratoograma de uma amostra de poli-cristal.

Em sistemas formados por estruturas com alguma organização molecular (mas não tão grande que possa ser considerado um monocristal) distribuídos isotropicamente na amostra, o difratograma 2D é formado por anéis largos (halos) e concêntricos, conforme figura 2.5.3. Nestes casos, obviamente a informação estrutural que se obtém é bem menor, mas através da proposição de modelos, geralmente baseados nas propriedades físico-químicas dos materiais, é possível associar a posição dos halos a distâncias intermoleculares e acompanhar a evolução de tais distâncias como função de parâmetros como temperatura, estrutura química, etc. Este tipo de aproximação é bem comum na análise de sistemas que apresentam agregação de fase, como será discutido a seguir.

Figura 2.5.3 – Difratoograma de uma amostra com determinada organização molecular.

Finalmente, em sistemas formados por estruturas com certa organização molecular que apresentam algum grau de ordenamento macroscópico, obtemos figuras “arcos” de difração somente em determinadas orientações da imagem, conforme ilustrado na figura 2.5.4. Esse tipo de padrão é muito encontrado em sistemas como cristais líquidos, cujas estruturas básicas apresentem ordenamento macroscópico natural ou induzido por campos elétricos e magnéticos.

Figura 2.5.4 – Difratoograma de uma amostra com determinada organização molecular e estruturas com determinado grau de organização.

Existe também a possibilidade de obter mais de uma das situações citadas em um difratograma, como é o caso de sistemas com fases cristalinas e amorfas (polímeros semicristalinos); sistemas policristalinos ordenados (cristais líquidos) e etc.

Assim mesmo, em sistemas que não formam monocristais, a análise qualitativa dos difratogramas de Raios X pode diretamente identificar a presença de regiões cristalinas, de fases com agregação molecular e também da presença de regiões microestruturas ordenadas.

2.5.1 Princípios Básicos de Difração de Raios X

Raios X são ondas eletromagnéticas de alta energia, cujo comprimento de onda é da ordem de Angstroms ($\text{\AA}$). Usualmente, as ondas eletromagnéticas utilizadas para investigação de polímeros têm comprimento de onda entre 1 e 2 $\text{\AA}$. Nesta dissertação, utilizamos duas técnicas de raios X: difração em alto ângulo (WAXD, do inglês *Wide Angle X-ray Diffraction*) e espalhamento de baixo ângulo (SAXS do inglês, *Small Angle X-ray Scattering*).

A difração ocorre quando um tipo de onda incide em estruturas que contém tamanho comparado ao seu comprimento de onda. Nesse caso, o ângulo que a onda difratada faz com o plano de difração possui valores maiores que 10 graus. É devido a isso que medidas com o detector posicionado para detectar alto ângulo (WAXD) é denominada de difração. Já as medidas com o detector posicionado em ângulos menores,

no intervalo entre 0.3 e 9 graus, são denominadas de espalhamento de baixo ângulo (SAXS).

No caso de materiais cristalinos que apresentem planos paralelos igualmente espaçados (com distância d , por exemplo), a condição para que haja interferência construtiva entre as ondas difratadas pelos pontos da rede é dada pela famosa equação de Bragg:

$$2d_{hkl}\sin\theta = n\lambda \quad (2.5.1.1)$$

onde θ é o ângulo de incidência, n um número inteiro e λ o comprimento de onda.

Figura 2.5.1.1 – Esquema da descrição do modelo de Bragg.

Quando um feixe é espalhado por uma estrutura, ocorre uma mudança na sua direção de propagação, normalmente conhecidos pelos vetores de onda $\vec{k}_i$ – feixe incidente – e $\vec{k}_e$ – feixe espalhado. A partir destes vetores torna-se extremamente útil definir o

vetor de espalhamento ($\vec{q}$), que representa a diferença de caminho entre os vetores de onda espalhado e incidente:

$$\vec{q} = \vec{k}_e - \vec{k}_i \quad (2.5.1.2)$$

O módulo desta subtração é dado por $q = 2k_i \sin(\theta)$, que juntamente com a condição de Bragg resulta em:

$$q = \frac{4\pi}{\lambda} \sin(\theta) \quad (2.5.1.3)$$

onde usamos que $k = \frac{2\pi}{\lambda}$.

Esta expressão é muito utilizada por usuários das técnicas de raios X, uma vez que ela elimina a dependência com o comprimento de onda, tornando as curvas padronizadas e simples de serem comparadas, caso feito com equipamentos distintos. O vetor de espalhamento/difração q no espaço recíproco é relacionado com a distância d no espaço real através da seguinte equação:

$$d = \frac{2\pi}{q} \quad (2.5.1.4)$$

Para sistemas poliméricos, informações sobre estrutura cristalina e distribuição espacial eletrônica não são simples de serem calculadas. O que se faz é, a partir dos

difratogramas, propor uma célula unitária ao sistema em questão – que pode ter em cada ponto da célula, não só átomos como também moléculas – e realizar os cálculos das distâncias interplanares, e se for o caso dos fatores de estrutura e de forma.

Os parâmetros da rede cristalina são calculados a partir dos difratogramas (Intensidade em função de q), a partir da seguinte equação:

$$d_{hkl}^2 = (1 + 2 \cos \alpha \cos \beta \cos \gamma - \cos^2 \alpha - \cos^2 \beta - \cos^2 \gamma) \left[\frac{h^2 \sin^2 \alpha}{a^2} + \frac{k^2 \sin^2 \beta}{b^2} + \frac{l^2 \sin^2 \gamma}{c^2} + \dots \right. \\ \left. + \frac{2hk}{ab} (\cos \alpha \cos \beta - \cos \gamma) + \frac{2kl}{bc} (\cos \beta \cos \gamma - \cos \alpha) + \frac{2lh}{ac} (\cos \gamma \cos \alpha - \cos \beta) \right] \quad (2.5.1.5)$$

Sabendo os ângulos α , β e γ que caracterizam a célula unitária em questão e a distância de planos reflexivos (obtidos experimentalmente), pode-se determinar os parâmetros a , b e c que determinam as distâncias inter-atômicas e/ou moleculares da amostra em questão. No caso da célula ortorrômbica onde $a \neq b \neq c$ e $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$, a fórmula 2.3.5 torna-se:

$$\frac{1}{d_{hkl}^2} = \frac{h^2}{a^2} + \frac{k^2}{b^2} + \frac{l^2}{c^2} \quad (2.5.1.6)$$

Dessa forma, conhecendo os parâmetros da cela unitária, é possível calcular os planos de Miller referente a um determinado plano de Bragg, o que possibilita aferir sobre as orientações dos planos de difração da estrutura do material. Além disso, é

possível realizar cálculos do fator de forma e estrutura do material estudado que, em conjunto com a orientação dos planos de difração, permitem a elucidação da estrutura 3D do cristal. Esse tratamento não é fácil de ser realizado em policristais como é o caso dos polímeros semicristalinos, onde para inferir a estrutura 3D é necessário lançar mão de outras ferramentas como simulações moleculares. Entretanto, nesta dissertação, não nos aprofundaremos a ponto de realizar cálculos dos fatores de forma e estrutura, nem é nosso objetivo elucidar a estrutura do material. Como veremos a seguir, estaremos interessados calcular o grau de cristalinidade dos materiais, bem como analisar o comportamento da evolução da estrutura com a temperatura.

2.5.2 Difração de Raios X em Sistemas Poliméricos

A obtenção de informações precisas com resolução atômica por métodos de raios X, usualmente só é possível em sistemas com alta cristalinidade. Este certamente não é o caso da maioria dos polímeros que, embora possam apresentar regiões cristalinas, geralmente apresentam regiões amorfas apreciáveis. Assim, um típico difratograma unidimensional de raios X de polímeros semi-cristalinos é constituído por picos estreitos, devido a difração nos diversos planos cristalinos, superpostos por um fundo (“background”) largo (usualmente denominado halo amorfo), que é originado da região amorfa do polímero, conforme ilustra a figura 2.5.2.1. Assim, uma informação direta que pode ser obtida em um difratograma 1D de raios X é o grau de cristalinidade do polímero que é definido conforme a equação apresentada abaixo^[61].

$$\chi = \frac{(100 \times I_{\text{cristalino}})}{(I_{\text{cristalino}} + k \times I_{\text{amorfo}})} \quad (2.5.2.1)$$

onde $I_{\text{cristalino}}$ é a integral da porção cristalina deconvoluída, I_{amorfo} é a integração da porção amorfa, e k é uma constante que depende do material. Basicamente para polímeros esse valor é próximo de 1 (variando de 0,93 a 1,23) ^[61].

Figura 2.5.2.1 – Dado experimental composto por plano cristalino e halo amorfo.

Embora a informação mais precisa sobre a estrutura do polímero seja, de fato, obtida dos picos associados à região cristalina, é errôneo afirmar que não há informação estrutural do halo amorfo. Isso é particularmente verdade em sistemas poliméricos que, embora não apresentem cristalinidade, apresentam o que costuma ser denominado de agregação ou separação de fases. O fenômeno de separação de fase é muito comum em sistemas constituídos por dois ou mais polímeros, imiscíveis entre si, quando utilizados

na confecção de heteroestruturas como blends poliméricas ou copolímeros em bloco. Neste caso, formam-se fases constituídas pelos diferentes tipos de polímeros, que podem ou não serem bem definidas, ou formar heteroestruturas ordenadas. No entanto, mesmo sistemas constituídos por um único tipo de polímero amorfo, podem apresentar agregação molecular. Em geral, isso ocorre em polímeros cuja unidade repetitiva é composta por grupos químicos com características diferentes, por exemplo, grupos polares e apolares. Um exemplo são polímeros constituídos por cadeias principais polares e longos ramos laterais apolares. Um trabalho que ilustra essa discussão foi feito por M. Wind e colaboradores^[62]. Nesse trabalho, realizaram um estudo sistemático da estrutura amorfa de polimetacrilatos, onde idealizaram modelos para o empacotamento do material com diferentes taticidades.

Figura 2.5.2.2 – Modelo idealizado para o empacotamento dos polímeros com cadeia principal rígida e cadeia lateral móvel: A) cadeia principal monocamada; arranjo sindiotático; B) cadeia principal bi-camada; arranjo isotático C) difratograma de WAXD para diversos metacrilatos amorfos.

A ordem observada no empacotamento (figura 2.5.2.2 A e B) é da ordem de dezenas de ângstrons. Na realidade as nanoestruturas estão presentes por todo o filme sem haver a necessidade, entretanto, de apresentarem algum ordenamento entre elas. A priori, elas podem estar distribuídas aleatoriamente por todo o volume do polímero. Os picos do difratograma 1D, mostrado na figura 2.5.2.2 C) estão diretamente associados aos parâmetros de rede. Neste artigo os picos I e II do difratograma 1D da amostra i-PEMA, são associados as distâncias d_{II} e d_I da figura 2.5.2.2 A), ou seja, da cadeia principal monocamada.

Outra discussão interessante sobre este fato foi proposto por C. Yang e colaboradores^[63], onde estudaram o ordenamento dos domínios cristalinos em filmes de MEH-PPV, cuja estrutura é apresentada na figura 2.5.2.3 A). No artigo, realizaram medidas de WAXD em diferentes incidências, rasante - figura 2.5.2.3 B) - e normal - figura 2.5.2.3 C) - ao filme polimérico e, a partir da anisotropia observado propuseram um esquema para o ordenamento dos domínios em questão. Na incidência rasante, observou-se um espectro anisotropico, com maior intensidade de difração na direção meridional do que na equatorial. No caso da incidência normal, um espectro isotrópico com anéis difusos concêntricos foi observado.

Figura 2.5.2.3 – A) Estrutura química do MEH-PPV e difratogramas 2D de WAXD para as incidências B) rasante e C) normal.

Dessa forma, para aferir corretamente sobre a conformação estrutural das moléculas no volume do filme polimérico, é interessante realizar medidas semelhantes à do artigo discutido^[63], submetendo a amostra em forma de filme à análise de raios X em ambas as direções: rasante e normal. Com isso, pode-se comparar o ordenamento molecular do material em diferentes direções do filme. Na figura 2.5.2.4, ilustramos a montagem experimental, bem como a posição do filme em um caso onde se obterá um espectro anisotrópico. Nesse caso, as moléculas formam estruturas semelhantes espalhadas pelo volume do filme, mas com uma direção preferencial de orientação (no caso paralelo ao plano do filme). Na figura, o feixe de raios X é produzido em uma determinada fonte, passando por um aparato para tornar-se colimado. O feixe então é incidido na amostra que forma o espectro de difração. Na figura, colocamos a imagem de difração anisotrópica como seria obtido em um caso deste tipo.

Figura 2.5.2.4 – Esquema de incidência em amostra anisotrópica.

No caso de difratogramas isotrópicos, ilustrado na figura 2.5.2.5, não há nenhum ordenamento das estruturas na direção estudada, e os feixes espalhados não apresentam regiões preferenciais para espalharem/difratarem. A figura é semelhante a anterior, com exceção que o espectro é isotrópico.

Figura 2.5.2.5 – Esquema de incidência em amostra isotrópica.

2.5.3 Espalhamento de Raios X em Baixo Ângulo

Desde o início do século 20 cientistas têm utilizado técnicas de raios X para estudar, principalmente, a estrutura de diferentes materiais. A primeira técnica desenvolvida foi a cristalografia de raios X que fornece informações detalhadas sobre a estrutura atômica das amostras estudadas. Mas, como bem sugere o nome, a técnica só é destinada para materiais sólidos cristalinos. Isso era um problema, pois, muitas substâncias de interesse, como proteínas e materiais poliméricos, apresentavam notável relutância à cristalização. Para esses casos, a técnica de espalhamento de raios X a baixo ângulo (SAXS) foi elaborada e se tornou mais apropriada por revelar importantes informações sobre amostras amorfas.

Comparada com a difração de raios X em alto ângulo (WAXD), o SAXS tem uma resolução modesta, da ordem de 1 a 3 nm, que não é suficiente para revelar a estrutura atômica do material. Entretanto, a técnica pode trazer informações sobre o formato e tamanho de nanopartículas ou de grandes moléculas e até mesmo indicar aspectos da organização de microestruturas. Em polímeros sólidos, há dois tipos de inomogeneidades que podem ser sensíveis ao SAXS, a saber: a) alternância de regiões amorfas e cristalinas, que geralmente apresentam diferentes densidades eletrônicas e b) a presença de microestruturas dispersas pela matriz polimérica que apresentam tamanhos de 20 a 1000 Å, dependendo do material e da sensibilidade do equipamento utilizado.

A montagem experimental se assemelha muito à utilizada para o WAXD, sendo que a mudança crucial é a distância amostra-detector que é maior no caso do SAXS.

2.6 Ressonância Magnética Nuclear (RMN)

A técnica de RMN no estado sólido tem evoluído muito, sendo que nos últimos 30 anos uma crescente proposição de novos métodos, como rotação em ângulo mágico, técnicas de múltiplas ressonâncias e espectroscopia multidimensional fez da RMN uma ferramenta muito importante no estudo de propriedades físicas e químicas de diversos materiais, tais como polímeros, proteínas, fármacos entre outros.

A dinâmica molecular e a conformação local de estruturas desses materiais apresentam, muitas vezes, enormes efeitos em suas propriedades físico-químicas, sendo necessário uma investigação aprofundada sobre a origem desses efeitos. Nesse contexto, o RMN no estado sólido oferece poderosas metodologias para a elucidação de dinâmica segmental e conformação local. Esses métodos permitem o estudo de dinâmicas que ocorrem em um amplo espectro de frequências (1Hz até ~ 100 MHz). Além disso, algumas metodologias permitem obter confiáveis medidas de ângulos de torções entre sítios localizados, difusão de íons e também distâncias interatômicas.

Nos subcapítulos seguintes, duas dessas metodologias, a saber, *Dipolar-Chemical Shift Correlation* (DIPSHIFT) e *Centerband-Only Detection of Exchange* (CODEX), serão discutidos. Antes disso, entretanto, uma breve discussão sobre as interações de spin nuclear e sobre metodologias importantes na detecção de núcleos de ^{13}C será feita. Não é nosso objetivo aqui se ater aos detalhes da técnica de RMN, pois, diversos artigos e teses^[51,52,64,65] já discutiram seus aspectos básicos, não sendo necessária sua repetição.

2.6.1 Interações de Spin Nuclear

Todas as técnicas e aplicações de RMN têm suas bases nas interações de spin nuclear e na manipulação das mesmas. As interações internas estão associadas ao acoplamento dos spins nucleares com^[67,68]: i) campos magnéticos originados do movimento orbital dos elétrons induzidos pelo campo magnético estático (Interação de Deslocamento Químico); ii) outros spins nucleares, através da interação dipolo-dipolo (Interação Dipolar) e iii) com os gradientes de campo elétricos locais através de seus momentos de quadrupolo (Interação Quadrupolar). Esta ultima interação só ocorre no caso de núcleos com spin maiores que $\frac{1}{2}$.

Utilizando de uma propriedade de rotação comum as interações citadas, podemos aproximar, em primeira ordem, a contribuição de qualquer interação na frequência de ressonância através da expressão que se segue^[65,67,68]:

$$\omega = \omega_{iso} + \omega_{aniso}(\theta, \phi) = \gamma B_o \left[R_{iso} + \frac{\delta}{2} (3 \cos^2 \theta - 1 + \eta \sin^2 \theta \cos 2\phi) \right] \quad (2.6.1.1)$$

onde R_{iso} , δ e η são respectivamente o termo isotrópico, o fator anisotrópico e o parâmetro de simetria que define o tensor das interações de spin nuclear. θ e ϕ são os ângulos de Euler em relação ao sistemas de eixos principais (PAS)^[65,67,68], de forma que o tensor de interação é diagonal (adotamos como eixo-z a direção do campo magnético externo (B_o)). Devido ao fato que o tensor que representa as interações dipolar e quadrupolar tem traço nulo, suas contribuições isotrópicas são nulas e a única

contribuição isotrópica diferente de zero é a relativa à interação de deslocamento químico. Essa característica é de fundamental importância para o uso da RMN como técnica espectroscópica, pois, permite que diferentes grupos químicos (que possuem nuvens eletrônicas distintas e, portanto, diferentes contribuições isotrópicas para a frequência de RMN) possam ser distinguidos em um espectro de RMN. Além disso, o conhecimento dos parâmetros δ e η para as diversas interações também são de fundamental importância. Por exemplo, para a interação dipolar o parâmetro δ depende do inverso da distância internuclear, cuja determinação é de fundamental importância em estudos estruturais. Uma outra característica importante da equação 2.6.1.1 é a dependência da parte anisotrópica da frequência de RMN com a orientação do PAS do tensor da interação em relação ao campo magnético $\vec{B}_0$. Isso faz com que as interações de spin nucleares carreguem consigo informações sobre orientações locais ou mudanças nessas orientações (dinâmica).

Assim, o principal propósito da espectroscopia por RMN é a de aferir os parâmetros R_{iso} , δ e η como também os ângulos de orientação^[67,68]. A princípio eles podem ser obtidos diretamente dos formatos das linhas dos espectros de RMN, correspondentes a cada interação. Entretanto, esta condição é raramente encontrada em amostras reais, uma vez que os núcleos não são equivalentes e geralmente estão sujeitos a mais de uma interação de spin nuclear.

Na realidade há vários fatores que governam experimentos de RMN e modificam os parâmetros R_{iso} , δ e η : i) a intensidade relativa das interações internas comparada à interação de Zeeman (interação dos spins com o campo magnético externo); ii) a

intensidade relativa entre as interações internas; iii) a maneira a qual as interações internas se manifestam no espectro de RMN e iv) e a promediação natural (movimentos moleculares) ou intencional (métodos avançados de RMN) das interações internas dos spins.

Dessa forma, para obter a informação sobre as características das interações e suas relações com a estrutura local e dinâmica de segmentos é necessário a utilização de experimentos específicos que forneçam a informação desejada. No nosso caso, utilizamos duas técnicas desenvolvidas especificamente para o estudo de dinâmica de segmentos moleculares. Essas técnicas serão apresentadas com mais detalhes a seguir, entretanto, apresentaremos antes uma descrição básica dos métodos para excitação e detecção de sinais em ^{13}C .

2.6.2 Excitação e Detecção de ^{13}C em Amostras Orgânicas

Em amostras líquidas as moléculas executam tipicamente movimentos rápidos e randômicos, de forma que as componentes anisotrópicas das interações de spin são promediadas a zero, permanecendo somente a contribuição isotrópica do deslocamento químico. Isso resulta em espectros de alta resolução compostos de linhas estreitas que podem ser associadas aos diferentes grupos químicos^[64,65]. Há também a interação dipolar indireta ou acoplamento J que faz com que os sinais sejam desdobrados em multipletos. Entretanto, não discutiremos esse tópico por fugir do escopo dessa dissertação. Em sólidos amorfos e amostras em pó, o cenário é diferente. As moléculas normalmente têm

restrições em seus movimentos, de forma que os termos anisotrópicos não são promediados, ou quando muito, são apenas parcialmente promediados. Assim, como a frequência de ressonância de cada um dos núcleos dependem do campo local, e a intensidade desses campos locais dependem da orientação dos núcleos vizinhos e da nuvem eletrônica, haverá uma considerável distribuição de frequências de ressonância que conduzirá a um largo espectro, impossibilitando distinguir respostas de carbonos individuais.

Outro problema enfrentado no caso do estudo do ^{13}C é a sua baixa abundância natural (aproximadamente 1%) e baixo valor da constante giromagnética ($\gamma_c = 10.705 \text{ MHz/T}$), que se traduz em baixos sinais de RMN e longos tempos de relaxação^[66]. Assim, como alternativa para aumentar a sensibilidade e resolução dos espectros de ^{13}C , algumas metodologias são usadas, a saber: Descoplamento Dipolar Heteronuclear (Carbono-Hidrogênio), Rotação da amostra em torno do ângulo mágico e Polarização Cruzada. A seguir, discutiremos brevemente cada uma dessas metodologias.

2.6.3 Desacoplamento Dipolar

A técnica de desacoplamento é usada para suprimir a interação dipolar magnética entre os spins nucleares. Discutiremos somente o caso do desacoplamento heteronuclear carbono-hidrogênio, uma vez que o acoplamento homonuclear carbono-carbono é irrisório devido à baixa abundância do ^{13}C . Para suprimir a interação dipolar ^{13}C - ^1H utilizamos o método denominado Desacoplamento Heteronuclear – que foi

proposto primeiramente por Sarles e Cotts em 1958^[69]. A técnica consiste em irradiar continuamente radio frequência (rf) na ressonância do hidrogênio, enquanto é feito a observação do sinal de carbono. Para a supressão da interação ser efetiva, é necessário aplicar o campo de rf, denominado B_1 , com amplitude magnética satisfazendo a seguinte condição:

$$\gamma B_1 > \Delta\omega_{dip} \quad (2.6.3.1)$$

onde, $\Delta\omega_{dip}$ é a largura da linha devido a interação dipolar heteronuclear. Eventualmente, quando a potência de desacoplamento não é suficiente, é observado um pequeno alargamento residual, e utiliza-se um esquema simples denominado “*Two-Pulse Phase Modulation*” (TPPM) que melhora a qualidade do espectro obtido^[65,66]. Vale constar aqui que no caso do acoplamento homonuclear ^1H - ^1H , o método é denominado desacoplamento homonuclear, e que há diversas maneiras de realizar este método^[64,65,66,68].

2.6.4 Rotação da Amostra em Torno do Ângulo Mágico

A técnica de Rotação em Torno do Ângulo Mágico (MAS, do inglês *Magic-Angle Spinning*) foi proposta independentemente por Andrew^[70] e Lowe^[71] em 1959 como um método de suprimir a interação dipolar magnética. Em 1962, Andrew e Eades^[72] mostraram que o MAS poderia se aplicado também para eliminar outras interações anisotrópicas.

O campo dipolar magnético produzido por ^1H nos núcleos de carbono é dado por:

$$B_{dip} \approx (\mu_H/r^3)(3\cos^2\theta - 1) \quad (2.6.4.1)$$

onde r é a distância que conecta ambos os núcleos e θ é o ângulo que entre $\vec{r}$ e $\vec{B}_0$. O termo $(3\cos^2\theta - 1)$ descreve a anisotropia da interação dipolar. Se este termo for igual a zero, a interação dipolar poderia ser eliminada. Uma forma de fazer isso é escolher $\theta = \theta_m \approx 54.74^\circ$, onde θ_m é denominado de ângulo mágico. Entretanto, é impossível alinhar todos os spins ao longo desta orientação específica, exceto em casos muito especiais. O método para transpor esse problema consiste em rotacionar a amostra em torno desta orientação, com uma frequência de rotação tal que $\nu_r > \Delta\nu_{dip}$, como ilustra a figura 2.6.4.1 A). Nessa situação, todos os vetores internucleares $\vec{r}$ estarão, na média, ao longo da “direção mágica”, resultando em uma promediação do campo dipolar magnético:

$$\langle B_{dip} \rangle = \langle (\mu_H/r^3)(3\cos^2\theta_m - 1) \rangle \approx 0 \quad (2.6.4.2)$$

O mesmo procedimento pode ser aplicado para suprimir outras interações nucleares, mas, em geral, é necessário utilizar a orientação do eixo principal do tensor da interação a ser promediada, e rotacionar a amostra em uma frequência (ν_r) tal que $\nu_r > \Delta\nu$, onde $\Delta\nu$ é a largura de linha referente a uma interação específica. No caso da interação dipolar ^{13}C - ^1H , $\Delta\nu_{dip}$ atinge valores de 1KHz a 100KHz. Para o deslocamento

químico anisotrópico do ^{13}C utilizando um campo magnético externo de 9.4T, $\Delta\nu_{CSA}$ esta no intervalo de 1KHz a 10KHz.

Nos sistemas de sondas que dispomos é comum chegar a frequência de ν_r em torno de 10 KHz. Nesta situação, é relativamente simples suprimir a anisotropia de deslocamento químico do carbono, mas é possível promediar a interação dipolar heteronuclear. Dessa forma, é muito conveniente aplicar um descoplamento heteronuclear simultaneamente ao MAS. Ocorre que, em casos que $\nu_r < \Delta\nu_{dip}$, há o aparecimento de “bandas laterais de rotação”, que são imagens especulares do espectro real, que distância-se deste em um valor igual à frequência de rotação do rotor, conforme figura 2.6.4.1 B). Mais detalhes sobre bandas laterais de rotação, e até mesmo uma discussão quantitativa do MAS pode ser encontrado nas seguintes referências^[64,65,67,68].

Figura 2.6.4.1 –A) Ilustração do MAS e B) dados experimentais do surgimento das bandas laterais de rotação, e sua evolução com a frequência de rotação

2.6.5 Polarização Cruzada

Conforme discutido, há uma razoável dificuldade experimental em obter espectros com boa resolução de amostras sólidas de núcleos de baixa abundância e/ou baixo valor de constantes giromagnéticas. Um método para elevar a sensibilidade de núcleos menos abundantes, como o caso do ^{13}C é denominado de Polarização Cruzada (CP do inglês, *Cross Polarization*). Este método é baseado na transferência de polarização de núcleos abundantes (^1H) e com baixos valores de tempos de relaxação para núcleos raros, como o

^{13}C . Após esta transferência de magnetização, o sinal do núcleo raro aumenta de um fator de $\gamma_{abundante}/\gamma_{raro}$ ^[67,68]. No caso do ^{13}C e do ^1H esse fator é de 4.

Ao utilizarmos CP, devido à transferência de magnetização do hidrogênio para o carbono, a taxa de repetição entre médias agora é determinada pelos valores de relaxação do hidrogênio, que geralmente é bem menor que o do ^{13}C , ou seja, os experimentos podem ser repetidos muito mais vezes, o que pode ser também encarado como ganho de sensibilidade. Para se obter um contato eficiente para a transferência de polarização entre os núcleos de ^1H e ^{13}C , é necessário satisfazer a condição de Hartmann-Hahn^[67,68], que é dada por:

$$\gamma_H B_{1H} = \gamma_C B_{1C} \quad (2.6.5.1)$$

Isso significa que os campos de rf devem ser aplicado simultaneamente de tal forma que as frequências de precessão de ambos os núcleos ao redor dos respectivos campos de rf ressonantes sejam os mesmos. Como resultado deste estado, uma transferência de energia ressonante entre os núcleos ocorre a partir de um mutuo “flip” de spins.

2.6.6 O Experimento de CP-MAS

A combinação das técnicas de desacoplamento Heteronuclear, MAS e CP em um único experimento foi proposto por Schaefer na Stejskal^[73] e de certa forma marcou o

nascimento da espectroscopia de alta resolução em sólidos via RMN para núcleos pouco abundantes.

Resumidamente, o experimento consiste de um pulso de $\frac{\pi}{2}$ no ^1H , acompanhado de uma mudança de 90° na fase do campo de rf do hidrogênio relativo ao primeiro pulso de “*spin-locking*”^[67] do sistema de spin abundante. Ainda sob a condição de “*spin-locking*”, a condição de Hartmann-Hahn é estabelecida, e esta configuração é mantida até que a transferência de magnetização do ^1H para o ^{13}C seja completada. Posteriormente, a aquisição do sinal de RMN do carbono é feita simultaneamente ao desacoplamento heteronuclear. Este experimento é repetido quantas vezes forem necessárias, até que se atinja a razão sinal/ruído desejada. Durante todo o experimento, a condição de MAS é continuamente mantida. A seqüência de pulsos de CPMAS é ilustrada na figura abaixo:

Figura 2.6.6.1 – Seqüência de pulsos da técnica de CPMAS.

2.6.7 Dipolar-Chemical Shift Correlation (DIPSHIFT)

A metodologia do DIPSHIFT basicamente leva em conta a correlação entre duas interações já discutidas aqui, a saber, a dipolar heteronuclear ($^{13}\text{C} - ^1\text{H}$) e o deslocamento químico do ^{13}C . Esta técnica pode ser utilizada para obter informações sobre as distâncias inter-nucleares, ângulos de torção e processos sobre reorientação das moléculas^[64,65,66,68].

Na prática, esta metodologia é implementada associada à rotação da amostra em torno do ângulo mágico. Dessa forma, é obtida alta resolução do espectro, definindo as linhas de cada grupo químico presente no polímero. Movimentos moleculares que apresentam tempo de correlação menor que $100\mu\text{s}$ – ou seja, frequências maiores que 10 kHz – diminuem o acoplamento dipolar entre o próton e o carbono, possibilitando tanto a distinção entre seguimentos que se movem dentro e fora deste intervalo, como também o cálculo das amplitudes e tempo de correlação desses movimentos via simulação numérica. Dessa forma, a técnica de DIPSHIFT é para medir dinâmica de segmentos móveis da cadeia da amostras; que apresentam dinâmica molecular rápidas.

Na técnica de DIPSHIFT a excitação é geralmente feita via Polarização Cruzada. Após os pulsos de CP (ou outro esquema de excitação), a magnetização do ^{13}C evolui livremente sobre a interação dipolar ($^{13}\text{C} - ^1\text{H}$), durante um período t_1 – que varia de zero a um período de rotação do rotor, no caso, denominado t_r . Durante t_1 é aplicada uma sequência de desacoplamento homonuclear em ^1H , a fim de eliminar o acoplamento entre os núcleos de ^1H . Este desacoplamento é necessário para eliminar efeitos de difusão

de spins entre os hidrogênios que destroem o caráter local da interação $^{13}\text{C} - ^1\text{H}$. Durante o primeiro período de evolução, as magnetizações transversais do ^{13}C são moduladas pelo acoplamento $^{13}\text{C} - ^1\text{H}$, escalado por um fator que depende do desacoplamento homonuclear $^1\text{H} - ^1\text{H}$ (no nosso caso usamos a sequência PMLG^[65]) aplicado durante este período. No restante do período, $t_r - t_1$, é aplicado desacoplamento heteronuclear, e, exatamente após um período de rotação do rotor, aplicamos um pulso de refocalização de 180° no canal do carbono. Este pulso produzirá um eco de spin em $2t_r$, devido à refocalização da interação de deslocamento químico. A sequência dos pulsos é ilustrada abaixo.

Figura 2.6.7.1 – Sequência de pulsos da metodologia de DIPSHIFT.

Dessa forma, a amplitude do sinal medido será modulado por:

$$S(t_1) = \langle \cos(\omega_{CH}t_1) \rangle \quad 2.6.7.1$$

$$\text{onde } \omega_{CH} = \frac{\delta_{CH}}{2} (3 \cos^2 \theta - 1) \text{ e } \delta_{CH} \sim \frac{1}{r_{CH}^3}.$$

Dessa forma, medindo a amplitude do sinal em função de t_I , obteremos uma curva que depende de ω_{CH} , permitindo determinar o parâmetro de anisotropia da interação dipolar (δ_{CH}), através do ajuste de curvas simuladas. Na figura 2.6.7.2, ilustramos a mudança de posição do mínimo da curva da intensidade em função da frequência $\frac{\omega_{CH}}{2\pi}$, em outras palavras, da anisotropia da interação dipolar. Observa-se que quanto maior a anisotropia, mais próximo a zero o ponto de mínimo se aproxima, e mais rígido o movimento é. No caso de menor frequência, o mínimo da curva se aproxima do valor normalizado máximo 1, e a dinâmica é dita estar no regime rápido (dinâmica rápida).

Figura 2.6.7.2 – Dependência da curva de DIPSHIFT com a amplitude da interação dipolar.

O formato da curva de DIPSHIFT também depende do valor do tempo de correlação (τ_c) do movimento analisado. A figura 2.6.7.3 ilustra curvas para diferentes tempos de correlação obtidas por simulação numérica da dinâmica de spin nuclear, calculada a partir da solução da equação estocástica de Liouville-von-Neumann^[74], para

grupos CH, executando movimentos de três sítios (“three site jumps”), com um cone de abertura (ângulo dinâmico) de $\delta = 64^\circ$ - figura 2.6.7.3 A). Observa-se que quanto maior o tempo de correlação, menor é o valor de mínimo da curva obtida. Isso significa que menor a dinâmica do seguimento analisado (maior τ_c), menor será a reorientação molecular durante o tempo t_1 , e maior será o acoplamento dipolar heteronuclear. Dessa forma, curvas com maiores valores de mínimo estão relacionadas à presença de dinâmica rápida (maior promediação do acoplamento dipolar), enquanto que as curvas referentes aos regimes rígidos, tendem a apresentar mínimos mais próximos de zero.

Figura 2.6.7.3 – A) Geometria do movimento simulado e Dependência da curva de DIPSHIFT com o tempo de correlação, comparando B) simulação por dinâmica de spin e pelo método Anderson-Weiss (AW) a ser discutido a seguir e C) e na região de validade da simulação de AW.

2.6.7.1 Aproximação de Anderson-Weiss

A aproximação de Anderson-Weiss (AW) será utilizada para calcular o valor do tempo de correlação (τ_c) das medidas de DIPSHIFT. Esta aproximação de foi inicialmente proposta para descrever a evolução de espectros estáticos e sob MAS com o

efeito de movimentos moleculares isotrópicos entre um número muito grande de sítios (difusão isotrópica) ^[74]. A primeira aproximação da teoria de AW é considerar que a campo magnético local (devido às interações de spin) na amostra obedece a uma distribuição de frequências gaussiana e estacionária. As flutuações dos campos locais induzidas pelos movimentos moleculares são assumidas como totalmente randômicas, e a perda estocástica de correlação é descrita por uma função de correlação mono-exponencial dada por:

$$g_{term}(t) = \exp\left(-\frac{t}{\tau_C}\right) \quad 2.6.7.1.1$$

onde, τ_C é o tempo de correlação do movimento. A aproximação da perda de correlação por uma função mono-exponencial é aceitável, uma vez que diversos trabalhos concluíram que em amostras policristalinas ou amorfas, a difusão de spins produz distribuição gaussiana de frequência (Teoria de Van-Vleck)^[75] e correlações do tipo mono-exponenciais. Além da perda de correlação estocástica assumida neste tratamento, é também necessário introduzir a modulação de coerência devido à rotação da amostra em torno do ângulo mágico.

Uma variante da teoria de AW publicada por Clough e Gray^[76], desenvolvida posteriormente por Fenzke e colaboradores^[77] e estendida por Hirshinger^[78] para o caso de movimento difuso anisotrópico, diz que o sinal de RMN do acoplamento dipolar de entre dois spins sob a influência do MAS e da dinâmica molecular é dada por:

$$S(t) = \exp \left[-M_2^{rigido} \left[S^2 \left(\frac{2}{3} f(\omega_R, 0, t) + \frac{1}{3} f(2\omega_R, 0, t) \right) \right] + \dots \right] \quad 2.6.7.1.2$$

$$\left[\dots (1 - S^2) \left(\frac{2}{3} f(\omega_R, 1/\tau_C, t) + \frac{1}{3} f(2\omega_R, 1/\tau_C, t) \right) \right]$$

onde,

$$f(\omega_R, 1/\tau_C, t) = \frac{t\tau_C}{1 + (\omega\tau_C)^2} - \frac{\tau_C^2 [1 - (\omega\tau_C)^2]}{[1 + (\omega\tau_C)^2]^2} \times \left[1 - \exp\left(-\frac{t}{\tau_C}\right) \cos(\omega t) \right] \quad 2.6.7.1.3$$

$$- \frac{2\omega\tau_C^3}{[1 + (\omega\tau_C)^2]^2} \exp\left(-\frac{t}{\tau_C}\right) \sin(\omega t)$$

onde, ω_R é a frequência angular do MAS, τ_C é o tempo de correlação, $M_2 = \langle \omega_D^2 \rangle$ é o segundo momento da gaussiana de distribuição do campo local. Para o caso em que o desacoplamento LG^[66] é usado e um único par CH é considerado, temos que $M_2 = \langle \omega_D^2 \rangle = \frac{9}{20} (2\pi D_{app})^2$, onde D_{app} é a constante de desacoplamento dipolar multiplicado pelo fator 0.577, que leva em conta o fator de escala devido a aplicação da técnica de desacoplamento LG. O fator 9/20 vem da média sobre todas as orientações espaciais (padrão de pó). É importante salientar que a distribuição de campos dipolares para um único par de CH mesmo quando consideradas as diversas orientações não têm perfil gaussiano. No entanto, para tempos de evolução curtos na aproximação de AW, as curvas de DIPSHIFT são governados pelo segundo momento da distribuição de campos locais, não importando a forma da distribuição^[74]. Assim, a aproximação desenvolvida por Hirshinger pode ser aplicada mesmo para pares C-H, desde que se mantenha o tempo de evolução curto, isto é $t_1/T_{ROT} = 0.5$.

O uso da equação acima nos permite calcular o sinal de MAS sob o efeito de movimentos moleculares. Entretanto, uma curva completa de DIPSHIFT é caracterizada obtendo pontos de $S(t)$ em todo o intervalo de 0 à T_{ROT} (tempo de uma rotação da amostra em MAS). Com dito, entretanto, devido às aproximações realizadas, a simulação de AW só é adequada em um intervalo máximo de 0 a $t_1/T_{\text{ROT}} = 0.5$. A figura 2.6.7.3 B) do sub-capítulo anterior, apresenta curvas obtidas por simulação numérica da dinâmica de spins, bem como pela aproximação de AW para diferentes tempos de correlação. Com exceção das curvas de regime rígido (1 ms) e regime rápido (0.5 μs), as demais curvas de ambos os métodos, após $t_1/T_{\text{ROT}} = 0.5$, não apresentaram comportamentos semelhantes. Entretanto, como ilustra a figura 2.6.7.3 C), para tempos menores que $t_1/T_{\text{ROT}} = 0.5$, há um considerável acordo entre os métodos, validando a aproximação de AW como um método seguro para obter tempos de correlação, desde que simulados até $t_1/T_{\text{ROT}} = 0.5$. O fato do método não ser válido para tempos maiores que $t_1/T_{\text{ROT}} = 0.5$, pode ser entendido quando consideramos que para curtos tempos de evolução, não há necessidade de se utilizar uma distribuição gaussiana de frequências. Essa aproximação falha quando atingimos valores mais altos de evolução, e a teoria de AW não é mais válida. Dessa forma, os gráficos simulados contidos na apresentação dos resultados estarão limitados entre 0 e $t_1/T_{\text{ROT}} = 0.5$.

2.6.8 Centerband-Only Detection of Exchange (CODEX)

A técnica CODEX é uma metodologia de RMN que se insere dentro de um conjunto de técnicas conhecidas como *Exchange*^[65,64,68]. Essas metodologias são importantes para em RMN do estado sólido por fornecerem condições para a realização de caracterização de dinâmica de diversos tipos de materiais^[64]. Essencialmente a técnica de *Exchange* correlaciona mudanças na orientação molecular (ou, do tensor deslocamento químico), para períodos da ordem de segundos a milisegundos. Dessa forma, pulsos de *Exchange* (que serão discutidos logo abaixo) são apropriados para aferir sobre dinâmicas moleculares de segmentos rígido das substâncias, ou seja, que apresentam baixa mobilidade – da ordem de 0,1 a 10 kHz.

Qualitativamente na técnica de *Exchange*, um pulso de excitação do ^{13}C (no nosso caso utilizamos o CP) é aplicado para selecionar os spins utilizados como “sonda” para o movimento molecular. Após a excitação, o sistema é deixado para evoluir durante um período denominado t_f . Essa evolução será caracterizada por uma frequência $\Omega_1(\theta_1, \phi_1)$, que depende da orientação do tensor deslocamento químico com o campo magnético B_0 . Posteriormente, é aplicado um pulso de 90° , que leva a magnetização para o eixo z, permanecendo nesta orientação durante um período de mistura denominado tempo de mistura (t_m), durante o qual não haverá evolução das interações, uma vez que as Hamiltonianas internas, já discutidas, comutam com o operador I_z . Após t_m , um novo pulso de 90° é aplicado, fazendo com que a magnetização volte ao plano XY, e dessa forma o sinal de RMN é adquirido durante o período t_2 . Durante este período, a evolução

ocorrerá com frequência $\Omega_2(\theta_2, \phi_2)$. Caso não houver movimento molecular nos tempos em questão, $\Omega_1(\theta_1, \phi_1)$ e $\Omega_2(\theta_2, \phi_2)$ serão idênticos. O esquema dos pulsos da técnica de *Exchange* é ilustrado na figura 2.6.8.1.

Figura 2.6.8.1– Seqüência de pulsos da metodologia de *Exchange*.

Dentre as diversas técnicas derivadas da metodologia de *Exchange*, utilizamos especificamente nesta dissertação, a técnica de CODEX^[64,86]. Originalmente as técnicas de *Exchange* não eram realizadas sob rotação do ângulo mágico, uma vez que o MAS anula os termos anisotrópicos da interação de deslocamento químico. Entretanto, sem o MAS não é possível obter a alta resolução das linhas espectrais. A técnica de CODEX contorna esta dificuldade, reintroduzindo, por meio de pulsos de rf sincronizados com a rotação da amostra, informações da reorientação molecular.

A seqüência dos pulsos de CODEX é ilustrada abaixo:

Figura 2.6.8 2 – Seqüência de pulsos da metodologia de CODEX.

Após a aplicação de CP, a magnetização evolui sob a ação do termo isotrópico da interação de deslocamento químico, uma vez que estamos rotacionando em MAS e aplicando um desacoplamento heteronuclear. O conjunto de pulso de 180° no carbono, localizado na metade de um período de rotação do rotor, tem a finalidade de reintroduzir a anisotropia de deslocamento químico ao sistema. Dessa forma, a interação que estava sendo promediada durante o primeiro período de rotação tem sua frequência invertida quando atinge a metade do período, fazendo com que no final, sua fase seja dobrada. Posteriormente, aplica-se um pulso de 90° durante o período de mistura (t_m), sendo que, a magnetização é armazenada ao longo do eixo Z. Vale ressaltar que é neste período (t_m) que há a reorientação do tensor deslocamento químico pelo movimento molecular dos grupos químicos, e que também este período deve ser escolhido como um múltiplo de t_r , ou seja, Nt_r .

Após o tempo de mistura, aplica-se novamente outro pulso de 90° , para que a magnetização volte ao plano xy. Inicia-se agora uma outra seqüência de pulsos 180° , cujo intuito é retomar a fase inicial do sistema, mudada durante o primeiro período do rotor. Nesse ponto, se o tensor deslocamento químico não sofrer mudanças devido à

reorientação de grupos moleculares, as frequências antes e após t_m serão idênticas e não teremos modulação. Entretanto, no caso de uma reorientação, a modulação produzida será equivalente à diferença de fase de ambos os períodos de reintrodução da anisotropia, e será dado por:

$$y = |\phi_1| - |\phi_2| = -N \int_0^{t_r/2} \omega_1(t) dt + N \int_0^{t_r/2} \omega_2(t) dt \quad 2.6.8.1$$

onde $\omega_1(t)$ é a frequência anisotrópica antes de t_m e $\omega_2(t)$ é a mesma frequência, porém, após t_m . O ganho y de fase será modulado por um fator $\cos \phi_1 \exp(i\phi_2)$ ou $\sin \phi_1 \exp(i\phi_2)$, ou seja, uma componente real e outra imaginária.

Na fase seguinte da seqüência, procuramos levar uma das componentes (real ou imaginária) para o plano z . Este método é o conhecido como filtro z , e consiste em defasar integralmente uma das componentes no plano xy , através de um controle na fase entre os pulsos de 90° . Essa fase entre pulsos deve ser múltipla de t_r , para que a informação da reorientação do tensor codificada na fase do sinal seja preservada. Finalmente, a magnetização sobrevivente é retomada ao plano xy através de o ultimo pulso de 90° da seqüência, e a aquisição do sinal é feita. Assim, após o filtro z , a modulação da intensidade do espectro de RMN será modulada por $\cos(\phi_1)\cos(\phi_2)$ ou $\sin(\phi_1)\sin(\phi_2)$, dependendo das fases escolhidas. Adquirindo a parte real do sinal, seu formato será dado por:

$$\cos \phi_1 \cos \phi_2 + \sin \phi_1 \sin \phi_2 = \cos(\phi_1 - \phi_2) = \text{Re}\{\exp[i(\phi_1 - \phi_2)]\} \quad 2.6.8.2$$

Este é o sinal medido em um experimento de CODEX básico, sem levar em conta efeitos de relaxação nuclear. O que se faz para compensar os efeitos da relaxação nuclear é realizar novamente o experimento (neste caso, denominado de espectro de referência), escolhendo t_m curto o bastante para que não haja movimento molecular durante esse período e escolhendo t_z de modo que a soma $t_m + t_z$ seja igual à utilizada no experimento para no experimento original. Deste modo, a amplitude do sinal de referência contém os mesmos efeitos de relaxação que o sinal de CODEX, porém, sem o efeito do movimento molecular. Assim, subtraímos ambos os espectros (o de referência - S_0 - pelo de CODEX original - S), obtendo somente um espectro com sinais dos segmentos que se reorientam durante t_m , conforme ilustra a figura 2.6.8.3^[51]. Quanto menor a amplitude de movimento, maior deverá ser o valor de Nt_r para produzir uma defasagem significativa no sinal da subtração dos espectros. Dessa forma, uma das possibilidades do experimento de CODEX é variar Nt_r e, com isso, estimar os ângulos de reorientação do movimento analisado. Há a possibilidade também de manter Nt_r fixo, variando t_m . Nesse caso, é possível obter pela mudança da intensidade do espectro de subtração em função de t_m , os valores dos tempos de correlação do movimento do segmento estudado.

Figura 2.6.8 3 – Espectro de referencia (S_0), Codex (S) e subtração (S_0-S) para a amostra de MEH-PPV.

Entretanto, nos resultados que serão apresentados nesta dissertação, focamos principalmente em realizar uma discussão qualitativa dos movimentos e aferir sobre a fração de segmentos móveis (f_m), ou seja, a porcentagem total de grupos presentes no filme analisado que realmente são responsáveis pelo sinal obtido. Isso é muito importante em polímeros amorfos e semicristalinos, uma vez que não se caracterizam como um sistema homogêneo, em que todos os segmentos apresentam segmentos com dinâmicas similares – o que é a característica da maioria dos cristais.

Informação sobre a fração móvel f_m é obtido através da intensidade final (razão

entre o espectro de subtração pelo de referência - $\frac{S_0 - S}{S_0}$ E_∞ do espectro de CODEX, que é caracterizado pela seguinte condição: $E_\infty = E(t_m \gg \tau_C, \delta N t_R \gg 1)$. Sendo M o número orientações equivalentes dos sítios acessado pelo segmento móvel, temos que a intensidade final E_∞ é dada por^[86]:

$$E_\infty = E(t_m \gg \tau_C, \delta N t_R \gg 1) = \left(1 - \frac{1}{M}\right) f_m = \frac{M-1}{M} f_m \quad 2.6.8.3$$

Vemos que para $f_m = 1$, o mínimo de E_∞ é $\frac{1}{2}$ quando $M=2$. Para reorientações difusivas de todos os seguimentos, $M \gg 1$ e $E_\infty \approx 1$. Generalizando, temos que:

$$E_\infty < f_m < 2E_\infty \quad 2.6.8.4$$

3. Resultados e Discussões

Neste terceiro capítulo são apresentados os resultados obtidos nesta dissertação. Inicialmente há uma discussão referente à caracterização básica dos polímeros estudados, utilizando técnicas como cromatografia por permeação em gel, termogravimetria e calorimetria exploratória de varredura. Posteriormente os demais dados, referentes à técnica de raios X, ressonância magnética nuclear e fotoluminescência são apresentados sendo realizada uma primeira discussão dos resultados. Finalmente, no ultimo sub-capítulos realizamos as correlações finais dos resultados com a fotoluminescência.

3.1 Caracterização Básica dos Polifluorenos

Os polifluorenos fazem parte de uma classe de polímeros π -conjugados bastante promissores devido à alta eficiência de emissão (eletro/fotoluminescência), boa

estabilidade e por permitir ser sintetizado formando copolímero com outros polímeros conjugados como o PPV e MEH-PPV, tornando possível a elaboração de polímeros que emitem em todo o espectro visível. Atualmente, diversos trabalhos^[79,80,81] publicados, com o objetivo de elucidar propriedades morfológicas, estruturais e de emissão, reportaram uma rica classe de estruturas mesomórficas, incluindo estruturas semelhantes a fases nemáticas líquido-cristalinas^[81].

Neste trabalho, escolhemos dois tipos de polifluorenos que emitissem nas cores verde e azul do espectro visível. Os polímeros utilizados foram obtidos da companhia canadense *American Dye Source* (ADS), especializada na síntese de polímeros luminescentes. Os polímeros adquiridos foram o *Poly(9,9-dioctylfluorenyl-2,7-diyl) end capped with N,N-Bis(4-methyl-phenyl)-4-aniline* (BE 329 na nomenclatura da companhia ADS) e o *Poly[(9,9-dioctyl-2,7-divinylene-fluorenylene)-alt-co-{2-methoxy-5-(2-ethyl-hexyloxy)-1,4-phenylene}]* (GE 108 na nomenclatura da companhia ADS). Os polímeros foram escolhidos por estarem despontando como promissora matéria-prima para eletrônica orgânica, e por emitirem em cores que, juntamente com o vermelho, compõem o espectro RGB para confecção de displays ativos policromático. Além do mais, é bem estabelecido que em PLED's (do inglês, *polymer light emitting diodes*) a camada emissiva na cor vermelha já atingiu uma evolução que lhe confere tempo de vida maior que 50.000 horas^[82] (a partir de uma luminância inicial de 400 cd/m²), o suficiente para ser introduzido no mercado de displays. Já as cores verde e azul ainda estão em fase de desenvolvimento, atingindo tempos de vida de 25.000 e 12.500^[83] horas respectivamente, sob as mesmas condições. Dessa forma, a importância de compreender os processos que regem as propriedades desses materiais que ainda estão em desenvolvimento,

correlacioná-los e compreender seu funcionamento foi a maior motivação de suas escolhas.

As estruturas moleculares dos polímeros escolhidos encontram-se na figura 3.1.1, enquanto que na tabela 3.1.1 abaixo, apresentamos os principais dados de cada um dos materiais.

Tabela 3.1.1 – Principais parâmetros característicos dos polímeros analisados.

Nome do Polímero	Cor da luz Emitida	Máximo de Absorção	Máximo de Emissão
BE 329: Poly(9,9-dioctylfluorenyl-2,7-diyl) end capped with N,N-Bis(4-methylphenyl)-4-aniline	Azul	$\lambda = 390$ nm	$\lambda = 413$ nm
GE 108 : Poly[(9,9-dioctyl-2,7-divinylene-fluorenylene)-alt-co-{2-methoxy-5-(2-ethylhexyloxy)-1,4-phenylene}]	Verde	$\lambda = 479$ nm	$\lambda = 539$ nm

* Dados fornecido pela ADS

A) BE 329:

B) GE 108:

Figura 3.1.1 – Estrutura molecular dos polímeros estudados nesta dissertação: A) BE 329 e B) GE 108.

Para todas as medidas apresentadas nesta dissertação, (exceto a de Cromatografia por Permeação em Gel – GPC), as amostras foram utilizadas na forma de filmes auto-sustentados, obtidos a partir de uma solução de 15mg/ml em clorofórmio. Para a

preparação dos filmes, as soluções foram acondicionadas em placas de petri, onde permaneceram no escuro por 48 horas em atmosfera saturada de solvente para evaporarem lentamente. Após a evaporação, os filmes foram retirados da placa de petri. Neste procedimento obtemos filmes auto-sustentados de espessuras em torno de 0,1 mm.

3.1.1 Cromatografia por Permeação em Gel

Os polímeros são constituídos por um conjunto de macromoléculas obtidas a partir da repetição de uma unidade básica (unidade repetitiva). No entanto, uma vez que é difícil o controle de todos os fatores que podem afetar a síntese das macromoléculas que constituem o polímero, os comprimentos das cadeias individuais podem variar significativamente. Deste modo, muitos polímeros são constituídos por várias cadeias com comprimentos diferentes e, conseqüentemente, massas moleculares distintas. Há duas formas de quantificar essa distribuição de massa molecular: massa molar numérica média e massa molar ponderal média^[61]. A massa molar numérica média (M_n), equação 3.1.1.1, é dada pela média aritmética das massas de todas as cadeias presentes no polímero, levando em conta o número de macromoléculas existentes para cada valor de massa. Já a massa molar ponderal média (M_w), equação 3.1.1.2 é definida como a média ponderal das massas moleculares das macromoléculas existentes em um determinado polímero. A diferença é que nesse caso, o peso é contabilizado pela massa de cada macromolécula, e não pelo número de macromoléculas como no caso anterior. As equações para os cálculos das médias acima descritas são apresentadas abaixo:

$$M_n = \frac{\sum_i N_i M_i}{\sum_i N_i} \quad (3.1.1.1)$$

$$M_w = \frac{\sum_i N_i M_i^2}{\sum_i N_i M_i} \quad (3.1.1.2)$$

onde M_i é a massa da i -ésima cadeia polimérica e N_i é número de cadeias com massa M_i .

A partir dos valores das médias molares definidas anteriormente, podemos fazer uma estimativa da dispersividade do polímero. A razão (M_w/M_n) é definida como sendo a polidispersividade do material. Se este valor for igual a um (1), significa que o polímero possui todas as cadeias de mesmo tamanho (monodisperso). Caso for maior que um, o polímero é denominado polidisperso.

A técnica utilizada para medir a massa molecular dos polímeros foi a Cromatografia de Permeação em Gel (GPC). Para isso, utilizamos o equipamento Agilent-1100 Series pertencente ao Grupo de Polímeros *Bernhard Gross* do IFSC. A técnica baseia-se na ação filtrante de um gel adsorvente com poros de tamanhos uniformes. As moléculas com diferentes massas moleculares são separadas e detectadas em um sensor conforme o tempo que levam para permear pelo gel. No nosso caso, diluímos 2 mg do polímero em 2 ml de THF (Tetraidrofurano). Como amostra padrão para calibração do equipamento, utilizamos o poliestireno. Na figura a seguir, apresentamos as curvas obtidas para ambos os polímeros:

Figura 3.1.1.1 – Curvas da distribuição de massa dos polímeros, obtidas pela técnica de GPC.

Na tabela abaixo, apresentamos os dados de média ponderal das massas moleculares, massa molar média numérica, e polidispersividade calculados a partir dos gráficos acima:

Tabela 3.1.1.1 – Valores da média ponderal das massas; massa molar média numérica e de polidispersividade calculados a partir dos gráficos obtidos pela técnica GPC.

POLÍMERO	M_w (g/mol)	M_n (g/mol)	M_w/M_n
BE 329	$1,2 \times 10^5$	$5,8 \times 10^4$	2,1
GE 108	$1,7 \times 10^5$	$7,1 \times 10^4$	2,4

Os valores da polidispersividade medida para ambos os polímeros foram menores que os usualmente encontrados em outros polímeros conjugados (por exemplo, derivados do PPV apresentam valores superiores a 4 para esta grandeza). A distribuição de massa

molar e os valores encontrados para os dois polímeros são bem semelhantes, o que é adequado para estudos de comparação de estrutura e dinâmica.

3.1.2 Análise Termogravimétrica

O segundo conjunto de medidas que realizamos foram de análise Termogravimétrica (TGA). Nesta técnica, mede-se a variação da massa do material em função da temperatura, permitindo aferir sobre processos de degradação dos materiais. Este estudo é fundamental, uma vez que iremos variar a temperatura em uma ampla faixa, e precisamos nos assegurar que estaremos trabalhando em um regime seguro, ou seja, em um intervalo de temperatura em que a característica química do material permaneça estável.

A técnica emprega basicamente uma “termo-balança” bastante sensível à variação de massa. Ao submeter a amostra a uma variação de temperatura, surgem sub-produtos relativos à decomposição térmica, diminuindo a massa inicial da amostra analisada. Vale ressaltar que há a possibilidade de ocorrer também o aumento da massa inicial, já que é possível haver a incorporação de alguns átomos presentes nos gases do forno às moléculas estudadas. Entretanto, este não é o caso das amostras aqui analisadas.

Nesta análise, utilizamos o equipamento *TA Instruments* modelo 2950 do Grupo de Fotofísica do Instituto de Química da Unicamp. As medidas foram feitas sob atmosfera de fluxo de argônio (100 ml/min) e a uma taxa de aquecimento de 10 K/min. A quantidade de material utilizado no experimento foi de 7 mg.

Figura 3.1.2.1 - Curvas de análise Termogravimétrica (TG); polímeros utilizados degradam somente em altas temperatura (acima de 650 K).

Pela figura acima, observamos que os polímeros apresentaram boa tolerância à temperatura, mostrando-se estáveis até temperaturas próximas a 650K.

3.1.3 Calorimetria Exploratória de Varredura

Outro fator fundamental no estudo de materiais poliméricos é o conhecimento das temperaturas de transições térmicas do material. É bem estabelecido que os polímeros podem apresentar relaxações moleculares que alteram suas propriedades físicas e

mecânicas. As relaxações são classificadas de acordo com a temperatura que se manifestam. A relaxação γ ocorre em mais baixas temperaturas e geralmente são associadas a grupos específicos no final de cadeias. A relaxação β ocorre em temperatura intermediária, sendo associada a segmentos móveis, como a cadeia lateral. Já a relaxação α ocorre em mais alta temperatura e usualmente refere-se a relaxações de segmentos mais rígidos, como a cadeia principal^[84].

No caso de polímeros semi-cristalinos a relaxação α é usualmente associada à reorientação das cadeias na região cristalina do polímero, enquanto que em polímeros amorfos usualmente associa-se a relaxação α com a transição vítrea, pois neste caso, essa é a relaxação térmica de mais alta temperatura. Nas amostras aqui analisadas, sempre denominaremos de relaxação α as relaxações de mais alta temperatura na cadeia principal da região amorfa do polímero, independente se ele é amorfo ou semicristalino. As técnicas mais utilizadas para determinar tais temperaturas de transições são: Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC) e Análise Térmica Dinâmico-Mecânica (DMTA).

Em um experimento de DSC, mede-se a variação de entalpia que ocorre entre a amostra a ser estudada e uma referência padrão, durante um processo de aquecimento ou resfriamento. Quando a amostra sofre algum tipo de transição, ela absorve ou libera calor, promovendo um desbalanço na curva de fluxo de calor^[61].

As medidas de DSC foram obtidas na segunda corrida, em modo de aquecimento em um módulo calorimétrico DSC 910 *TA-Instruments* acoplado a um analisador Térmico *TA2000*. Nos ensaios utilizou-se 7 mg de amostra, atmosfera de argônio em uma

vazão de 100mL/min e razão de aquecimento de 10 K/min. Vale ressaltar que os filmes permaneceram por 24 horas a 323 K em estufa sob vácuo antes da realização da medida.

Figura 3.1.3.1 - Curvas de DSC dos polímeros sob atmosfera dinâmica de argônio. Massa das amostras de 7 mg.

A mudança de linha de base, que neste tipo de medida indica presença de transições vítreas (T_g 's), é bem distribuída, ocorrendo em um intervalo amplo de temperatura. Provavelmente isso ocorre devido à presença de micro e nano heterogeneidades pelo volume do material. Trabalhos recentes utilizando oligopolímeros^[85] – ou seja, polímeros sintetizados com tamanhos de cadeias controlados, resultando em estruturas homogêneas – mostraram mudanças nas transições vítreas de

uma mesma substância, em função do número de unidades repetitivas (n) contido no oligopolímero (figura 3.1.3.2). Como pode ser visto na figura 3.1.3.2, para oligômeros com $n < 7$ a transição vítrea pôde ser claramente observada, mas para um polímero com mesma base repetitiva, mas com $n = 235$, não foi possível observar com mesma definição a transição vítrea. Isso foi interpretado como uma evidência que nas medidas de DSC, quanto maior a distribuição de massas moleculares, menos evidente fica a mudança de linha de base que caracteriza a transição vítrea.

Figura 3.1.3.2 – Curvas de DSC de diversos oligômeros e do polímero de polifluoreno tiradas da referência [85]. Observa-se a mudança da posição da linha de base com o número de meros.

Mesmo diante da dificuldade em leitura como na situação ilustrada na Figura 3.1.3.2, estima-se de maneira aproximada valores para a transição vítrea traçando-se curvas tangentes às supostas linhas de base, definindo a temperatura de relaxação no ponto médio da curva de DSC, como mostrado na figura 3.1.3.1. Entretanto, devido ao considerável erro experimental envolvido, essas medidas são apenas valores aproximados das T_g 's dos polímeros. Os valores obtidos para as amostras BE 329 e GE 108, obtidos a

partir das curvas mostradas na figura 3.1.3.1, são apresentados na tabela abaixo.

Tabela 3.1.3.1 – Temperaturas de Transição observada por DSC.

Polímero	BE 329	GE 108
Transição	323K/50°C	338K/65°C

Vale a pena ressaltar que no caso da medida referente à amostra BE 329 observa-se um pico endotérmico na região em torno de 435 K. Este pico indica a fusão de uma fase cristalina presente no polímero, ou seja, indica que o polímero apresenta fases cristalinas até temperaturas próximas a 433 K. Medidas de raios X a serem apresentadas a seguir, ilustrarão bem este comportamento.

3.2 Análise Térmica Dinâmico-Mecânica

As medidas de DMTA foram realizadas em um Analisador Dinâmico-Mecânico *DMTA Netzsch 242 C* pertencente ao Grupo de Polímero *Bernard Gross*. Utilizou-se o analisador no modo de extensão com frequência de oscilação de 1 Hz, taxa de aquecimento de 3 K/min, no intervalo de temperatura de 150 K até 400 K.

Figura 3.2.1 – Gráficos obtidos para análise de relaxações a partir da técnica DMTA: A) amostra BE 329, B) amostra GE 108.

Nas curvas mostradas acima, observam-se relaxações bem mais nítidas que na técnica de DSC. Em ambas as amostras observam-se três transições distintas. Uma vez que transições γ ocorrem em temperaturas bem mais baixas que as utilizadas nas medidas, denominaremos as transições observadas como β , α -1 e α -2 em ordem crescente de temperatura. De fato, no caso da amostra BE 329, a transição α -1 parece estar presente – em torno de 338 K – porém com intensidade menor que no caso da GE 108.

Embora os resultados de DMTA indiquem a presença de diferentes relaxações, não é possível somente com estes resultados atribuir a natureza molecular específica de cada transição sem ambigüidades. No entanto, os processos que ocorrem a baixas temperaturas são geralmente processos dinâmicos locais, o que sugere que as relaxações β observadas sejam provavelmente relacionadas aos processos dinâmicos envolvendo

cadeias laterais. Além disso, visto que os experimentos de DSC indicaram a presença de transições vítreas, e que coincidem razoavelmente com as temperaturas das transições α -1 e α -2, podemos atribuir a este processo uma provável transição vítrea da fase amorfa do material. No entanto, para uma atribuição mais confiável das transições α e caracterização da relaxação β , é necessário a realização de outros experimentos que dêem informações mais específicas sobre a dinâmica e estrutura dos polímeros.

Na tabela abaixo, apresentamos as transições e respectivas temperaturas de ocorrência das mesmas para cada um dos polímeros:

Tabela 3.2.1 – Temperatura de transições de cada polímero obtidos por DMTA.

Polímero	Transição β	Transição α-1	Transição α-2
BE 329	193K / -80°C	338K / 60°C	363K / 90°C
GE 108	183K / -90°C	333K / 60°C	363K / 90°C

3.3 Espalhamento e Difração de Raios X

Conforme já discutido no capítulo anterior, experimentos de SAXS e WAXD foram utilizados com o objetivo de realizar um estudo mais aprofundado da microestrutura do material, que envolvem, por exemplo, a determinação do grau de cristalinidade dos mesmos e, quando possível, a obtenção de informações sobre os empacotamentos moleculares e sua evolução com a temperatura.

Nesse sentido, realizamos medidas de difração e espalhamento de raios X no Laboratório Nacional de Luz Síncrotron (LNLS) na linha D11A-SAXS/WAXD. Nessas

medidas, procuramos estudar as regiões entre 0.1° e 20° . O comprimento de onda utilizado foi o de $1.488\text{\AA}$. A distância-detector amostra foi de 189.92 mm no caso das medidas denominadas de WAXD e de 688.34 mm no caso das denominadas SAXS.

As amostras utilizadas nas medidas foram preparadas a partir dos filmes auto-sustentados, sendo cortadas no diâmetro de 0,4 cm e prensadas em porta amostras, semelhante às utilizadas em DSC. Para obtermos informações relacionadas à anisotropia do filme, realizamos em ambas as amostra medidas em duas diferentes incidências: normal e rasante ao plano do filme, como ilustrado na figura abaixo,:

Figura 3.3.1 – Ilustração das duas formas de incidência de radiação nos filmes: A) Normal ao plano do filme e B) Rasante ao plano do filme.

A linha D11A-SAXS/WAXD do LNLS é equipada e ajustada para a execução de medidas de raios X com diferentes incidências. A linha contém um sistema de DSC acoplado ao porta-amostra, como mostra a figura 3.3.2 (a). O sistema de DSC é

conectado a um sistema de fornecimento de nitrogênio líquido, e permite o controle de temperatura da amostra. Dois porta-amostras foram cuidadosamente planejados pelo corpo técnico do LNLS, em especial pelo Dr. Tomás Plivelic, para permitir o encaixe da amostra (no nosso caso, filmes auto-sustentados) tanto perpendicularmente como paralelamente ao eixo de incidência do feixe, como é mostrado na figura 3.3.2 (b).

Figura 3.3.2 –A) Aparato experimental utilizado nas medidas de SAXS/WAXD, B) porta amostra para incidência normal e rasante.

Para cada uma das incidências relatadas acima, obtivemos difratogramas em duas dimensões. Para a obtenção do perfil 1-D do difratograma (curva da Intensidade em função do vetor de espalhamento), realizamos o processamento através do software livre

FIT 2D – desenvolvido pelo Dr. Andy Hammersley do *European Synchrotron Radiation Facility*.

As medidas de SAXS foram realizadas em um intervalo de 2θ de $0,3^\circ$ a 7° ($q = 0,2$ a 2 nm^{-1}). Já as medidas de WAXD abrangeram um intervalo de 2θ entre 5° a 21° ($q = 1,5$ a 16 nm^{-1}). Os resultados serão divididos por amostras, e começaremos apresentando os dados obtidos para o polímero BE 329.

3.3.1 Amostra BE 329

Na figura 3.3.1.1 apresentaremos duas imagens (difratogramas 2D) obtidos em temperatura ambiente para as duas incidências (normal e rasante).

Figura 3.3.1.1 –Difratograma 2D a 298 K para ambas as incidência – Amostra BE 329

Observa-se que na incidência normal o padrão é isotrópico (ou simétrico). Além do mais, pode-se observar a presença de anéis concêntricos definidos, que estão relacionados com a presença de estruturas moleculares microcristalinas. Isso nos diz que essas estruturas moleculares estão distribuídas aleatoriamente, sem direção preferencial. Já na incidência rasante há uma anisotropia dos halos, sendo que há maior incidência na direção meridional e equatorial da imagem. Dessa forma, existe um grau de ordenamento das estruturas nesta direção.

Através das curvas acima, obtivemos os difratogramas 1D, realizando uma integração da região equatorial (região triangular demarcada em ambos os espectro da figura 3.3.1.1). A partir do difratograma, realizamos uma deconvolução do halo amorfo e da porção cristalina, conforme ilustrado na figura 3.3.1.2, e calculamos a relação entre a porção cristalina e a amorfa. Este valor foi de aproximadamente 47%, adotando $k=1$ na equação 2.5.2.1, o que indica a presença de uma considerável porcentagem cristalina no filme. É importante realizar essa quantificação da cristalinidade, uma vez que a porção cristalina tende a apresentar segmentos moleculares mais rígidos comparados com os da parte amorfa. Essa maior rigidez molecular tem que ser levada em conta no momento em que estivermos interpretando os dados sobre dinâmica molecular dos filmes.

Figura 3.3.1.2 –Deconvolução da porção cristalina e halo amorfo da curva experimental de WAXD da amostra BE 329.

Os dados de WAXD foram também obtidos variando a temperatura de 173 a 453 K. O estudo dos dados de WAXD para diversas temperaturas é importante, pois, nos permite realizar um acompanhamento da evolução da estrutura do polímero. Há de se enfatizar também que polímeros podem sofrer mudanças de fases com o aumento da temperatura. O mapeamento das fases é um aspecto importante caso elas estejam presentes. Abaixo apresentamos os difratogramas 1D para ambas as direções de incidência obtidos para diversas temperaturas:

Figura 3.3.1.3 – Difratogramas 1D da amostra de BE 329 com incidência rasante e normal.

Nas medidas de WAXD é interessante notar a presença de picos cristalinos do polímero em ambas as direções. Ao submeter o polímero à variação de temperatura, observa-se o aparecimento de novos picos – como é o caso do pico em 3 nm^{-1} em 413 K – e também a extinção de picos existentes a baixa temperatura – como é o caso do pico em 9 nm^{-1} . Ao aumentarmos a temperatura, o pico na região de $4,75 \text{ nm}^{-1}$ desloca-se para esquerda, sofrendo uma perda de intensidade. Isso ocorre provavelmente porque as estruturas responsáveis por esta difração (de tamanho próximo a 13 Å) diminuem de tamanho e tornam-se menos presente ao elevarmos a temperatura. Percebe-se também que quanto maior a temperatura, maior o halo amorfo, até que em 453 K há uma fusão do polímero e as fases cristalinas são extintas. Entretanto, é possível recuperar a cristalinidade observada, realizando um resfriamento da amostra.

Para isso, estudamos também a dinâmica de cristalização entre o estado amorfo observado em 453K e o estado cristalino observado em 433K, mostrado na figura 3.3.1.4. Fundimos o polímero a 453 K e realizamos a medida de um espectro. Em seguida, realizamos um resfriamento rápido até 433 K, e fomos registrando espectros a cada 2 minutos. Observamos que até 8 minutos a 433 K nada se observa. Entretanto, 10 minutos após o início desta série de medidas, começamos a observar novamente os picos cristalinos, que se estabilizaram após 12 minutos.

Figura 3.3.1.4 – Dinâmica de Cristalização da amostra BE 329.

Realizamos também, o cálculo da cristalinidade em função da temperatura. O interessante é que a cristalinidade não muda consideravelmente, apresentando valores próximos a 50 % para todas temperaturas, conforme mostra a figura 3.3.1.5 - exceto no

ponto de fusão 453 K em que o material é essencialmente amorfo. Isso indica que as mudanças nos formatos das curvas e na definição de novos picos cristalinos como função da temperatura mostradas nos difratogramas de Raio X da figura 3.3.1.2 são devidos predominantemente a mudanças estruturais na fase cristalina do polímero e não a nucleação de novos estados cristalinos.

Figura 3.3.1.5 – Razão entre a Intensidade da porção cristalina com a amorfa da amostra BE 329.

As fases cristalinas apresentadas pela amostra BE-329 já são conhecidas na literatura^[79,80,81] e muitos trabalhos têm sido publicado a respeito. Especificamente, um artigo muito importante para esta dissertação foi publicado por Chen e colaboradores^[80,81]. Nele, são analisados três tipos de estruturas organizacionais do polímero BE 329. A primeira, denominada “**as cast**”, é obtida submetendo o filme polimérico a um processo de cura de quatro horas a 353 K. A fase α , é obtida realizando

um tratamento térmico à temperatura constante de 413 K (“annealing”) por 40 minutos e um subsequente resfriamento rápido (“quenching”) até 273 K. A fase, α' , é obtida aquecendo a amostra até 523 K, posteriormente realiza-se um “quenching” até 433 K e, a partir desta temperatura, realiza-se um resfriamento a 20 K/min até a temperatura ambiente.

Realizamos a preparação de cada uma das fases e obtivemos o padrão de difração, que está apresentado abaixo.

Figura 3.3.1.6 – Difratoograma 2D das três fases da amostra BE 329.

O padrão unidimensional dos difratogramas das fases acima é mostrado na figura abaixo:

Figura 3.3.1.7– Curvas de WAXD das três fases da amostra BE 329.

A fase α apresenta maior ocorrência de picos cristalinos, entretanto, vale ressaltar que o grau de cristalinidade permaneceu o mesmo em todas as fases (em torno de 50 %). Nos filmes tratados, observa-se que há um pico em torno de $3,25 \text{ nm}^{-1}$ que não está presente nos filmes “as cast”. O pico em torno de 9 nm^{-1} , observado no difratograma do filme sem tratamento, perde intensidade significativamente nas amostras tratadas.

Em um outro artigo^[86], Chen e colaboradores propuseram, a partir de medidas de raios X, uma estrutura cristalina tipo cela ortorrômbica para a fase α , onde os valores de a , b e c foram respectivamente: 2.56, 2.34 e 3.32 nm. A partir destes valores, implementaram um modelo para o empacotamento molecular através de uma minimização de energia, chegando na seguinte estrutura de empacotamento molecular ilustrado na figura abaixo, onde a cela ortorrômbica também é indicada.

Figura 3.3.1.8 – Modelo proposto por Chen e colaboradores^[86] para a fase cristalina alfa da amostra BE 329, observados ao longo do eixo A) c e B) b.

O que nota-se inicialmente é que as ligações C-C entre anéis não são colineares, formando ângulos de 160° . Isso porque, há repulsão dos hidrogênios do anel benzeno que proíbem a “coplanaridade”. Os grupos alquila da cadeia lateral de um mesmo monômero se entrelaçam com a cadeia principal do monômero seguinte, impedindo um contato direto entre anéis. A distância entre anéis de vizinhos próximos é da ordem de 0.5 nm.

A partir deste modelo proposto, Chen simulou espectros de raios X e, a partir dos resultados, pode associar a cada pico do difratograma da fase α as direções de difração relacionados aos planos de Miller. Devido à semelhança entre as nossas amostras e as utilizadas por Chen, mostramos na figura 3.3.1.9, o dado experimental, bem como a deconvolução do halo amorfo e da porção cristalina, cuja cristalinidade calculada foi de

53 % - bastante semelhante à calculada para a amostra “as casting” – e também os índices de Miller de cada um dos picos, obtidos por Chen^[86].

Figura 3.3.1.9 – Gráfico do difratograma 1D da fase alfa da amostra BE 329 deconvoluída.

Por último, apresentamos os dados de SAXS obtidos. Os experimentos de SAXS foram feitos somente em uma com incidência normal.

Figura 3.3.1.10 –Medida de SAXS da amostra BE 329.

Pela medida de SAXS, vemos um intenso espalhamento na região de 0.2 a 0.8 nm⁻¹. Espalhamentos nessa região são atribuídos a estruturas agregadas, ou cristalitos. O tamanho estimado da estrutura foi calculado a partir do valor de “q” no ponto de meia altura do decaimento inicial do gráfico. O valor obtido foi de 15 nm.

3.3.2 Amostra GE 108

Realizamos também as mesmas medidas de WAXD e SAXS nas amostras de GE 108. A maior motivação para a realização das medidas foi estudar a presença de porções cristalinas na amostra, bem como a de aferir sobre a estrutura cristalina do material. As condições de realização dos experimentos foram semelhantes ao da amostra anterior.

Abaixo apresentamos os difratogramas WAXD 2D obtidos em temperatura ambiente em ambas incidências:

Figura 3.3.2.1 –Difratograma 2D a 298 K para ambas as incidência – Amostra GE 108

Observa-se que na incidência normal o padrão é isotrópico (ou simétrico) semelhante à amostra BE 329, entretanto, não se observa a presença dos anéis concêntricos definidos. Isso mostra que o polímero GE 108 não apresenta o mesmo grau de cristalinidade que a amostra BE 329. Entretanto, pela anisotropia podemos aferir que os centros espalhadores na direção normal ao filme estão dispostos aleatoriamente, sem direção preferencial. Já na incidência rasante há uma anisotropia dos halos, sendo que há maior incidência na direção meridional e equatorial da imagem, semelhante ao

comportamento do BE 329. Dessa forma, existe um grau de ordenamento das estruturas espalhadoras nesta direção.

Para estudar a estrutura cristalina da amostra, analisaremos os difratogramas 1D obtidos por integração da região equatorial das figuras 3.3.2.1.

Figura 3.3.2.2 –Difratograma 1D a 298 K para ambas as incidência – Amostra GE 108

Podemos observar em ambas as incidência a presença de três picos no difratograma 1D. Os picos estão associados a diferentes valores indicados na figura 3.3.2.2. Conforme já discutido na literatura^[86], o distanciamento entre anéis aromáticos coplanares em polímeros conjugados é de cerca de $5 \text{ \AA}$, semelhante ao valor do pico 3 na figura. Já o tamanho de um monômero do polímero GE 108 - adotando os anéis sejam planares, o que não é necessariamente correto - é de aproximadamente $10 \text{ \AA}$, coerente ao

valor obtido no pico 2 da figura 3.3.2.2. Supondo que as longas cadeias laterais (oito átomos de carbono) se organize tal como ilustrado na figura 3.3.2.3, temos que o valor da distância entre monômeros consecutivos é da ordem de 17.5 Å, que coincide perfeitamente com o pico 1 da figura 3.3.2.2. Dessa forma, propomos uma cela unitária onde os parâmetros foram: $a = 8 \text{ Å}$, $b = 17 \text{ Å}$ e $c = 5 \text{ Å}$, conforme ilustrado na figura 3.3.2.3 abaixo:

Figura 3.3.2.3 –Ilustração dos parâmetros da cela unitária do polímero GE 108.

Assim, com um modelo proposto, e conhecendo o parâmetro que cada pico dos difratogramas representa, apresentamos abaixo os gráficos 1D para ambas as incidências em função da temperatura:

Figura 3.3.2.4 – Espectro de WAXD da amostra GE 108 incidência rasante com zoom nas regiões

No caso das medidas de WAXD, em ambas as incidências percebe-se um deslocamento para a esquerda da posição dos picos localizados em aproximadamente 14 nm^{-1} com o aumento da temperatura. Isso indica que o parâmetro de rede (aproximadamente $5 \text{ \AA}$) associado a este pico está aumentando de tamanho com a temperatura. Em ambas as incidências é possível observar um pico na região de 8 nm^{-1} que se torna mais evidente conforme a temperatura é aumentada. Já o pico da região de 4 nm^{-1} também apresenta um deslocamento para menores valores de q quando aumenta-se a temperatura.

Interessante observar que nos dados de WAXD houve o aparecimento de picos definido em $q \sim 2 \text{ nm}^{-1}$. O pico aparece discretamente a partir de 393 K , tornando bastante visível em 433 K . Esses picos sugerem que acima de 373 K houve o aparecimento de uma nova fase agregada, provavelmente micro-cristalina, com estrutura diferente daquela a baixa temperatura.

Para a melhor compreensão da estrutura cristalina da amostra GE 108, confeccionamos três gráficos para cada incidência, onde computamos a posição dos picos (referente a cada um dos parâmetros proposto no modelo da cela unitária) para cada temperatura estudada. O gráfico é apresentado abaixo

Figura 3.3.2.5– Deslocamento dos picos das medidas de WAXD da amostra GE 108 para diferentes temperaturas em ambas incidências.

Em nosso modelo, supomos que os anéis de diferentes moléculas tendem a ser emparelharem em planos consecutivos com distâncias próximas a 5 Å. Já a cadeia lateral

tende a se entrelaçar, conforme a figura 3.3.2.3, sendo que a distância entre pontos repetitivos dessa conformação é da ordem de $17.5 \text{ \AA}$. Assim, em nosso modelo os três eixos da cela unitária do GE 108 são: a distância entre anéis consecutivos em diferentes planos (termo “a”); o comprimento de uma unidade repetitiva (termo “b”) e a distância de entrelaçamento das cadeias laterais (termo “c”).

Esta proposta é sustentada pela figura 3.3.2.5 não só devido ao fato de que os planos de Bragg dos picos apresentarem distâncias semelhantes as proposta em nosso modelo, mas também pelo fato de que somente os parâmetros b e c variaram com a temperatura. De fato, o parâmetro a, por ser o tamanho da unidade repetitiva, não deve variar significativamente com a temperatura.

O interessante é que tanto no gráfico do pico 1 como do pico 3 apresentam diferentes regimes para o deslocamento do pico. Esses regimes se configuram, dependendo da temperatura observada. O pico 1 muda acentuadamente sob um regime linear até temperaturas próximas a 360 K . A partir deste ponto, há uma evidente variação da inclinação da reta para valores menores. Essas mudanças estão em completo acordo, tanto com as medidas de DMTA, como com o modelo proposto. O pico 1, que é relacionado à distância das cadeias laterais – parâmetro b – e, portanto, deve mudar com maior taxa em temperaturas próximas à relaxação beta. Por essa razão, o gráfico apresenta maior mudança em temperaturas baixas. Entretanto, mesmo após a mudança na taxa de variação da curva do pico 1 após 360 K , o regime de mudança não é totalmente estabilizado. Isso ocorre porque, como veremos, em temperaturas mais altas (próximo às relaxações α) têm início a dinâmica na cadeia principal, que acaba transferindo novo grau de liberdade à cadeia lateral. O pico 3, como dissemos, é

associado às distâncias entre anéis de planos diferentes. Os anéis só irão adquirir dinâmica de grande amplitude em temperaturas próximas à transição alfa. Essa movimentação irá promover o distanciamento entre os anéis, com maior taxa em temperaturas mais altas, a partir de 380 K. De fato, abaixo de 380 K há uma mudança com menor taxa, que está de alguma forma ligado à dinâmica da cadeia lateral. Ao atingir alta mobilidade, a cadeia lateral provavelmente permite o início de movimentos de torção na cadeia principal, sendo esses movimentos responsáveis pelo início do distanciamento dos anéis observados na figura 3.3.2.5.

Na seqüência, apresentamos as medidas de SAXS obtidas para a amostra GE 108 com incidência normal. Na medida de SAXS, figura 3.3.2.6, observa-se um aumento da intensidade de espalhamento (na região entre 0.4 e 1.4 nm⁻¹), quanto maior a temperatura, comportamento semelhante ao da amostra anterior. Conforme dito, espalhamentos nesta região são atribuídos à presença de agregados moleculares e/ou cristalitos. Pelo cálculo, a dimensão dessa estrutura é de aproximadamente 8.5 nm. O aumento da intensidade de espalhamento significa que há maior incidência de agregados quanto maior for a temperatura na direção normal ao plano do filme. Entretanto, ao realizarmos um tratamento de resfriamento de 513 K até 273 K, a uma taxa de 50 K/s, o polímero conserva a estruturação que tem em altas temperaturas, como podemos ver pelas curvas denominadas de “quench”.

Figura 3.3.2.6 – Medida de SAXS para amostra GE 108.

3.4 Ressonância Magnética Nuclear

As medidas de ressonância magnética foram realizadas com o objetivo de estudar a dinâmica conformacional dos segmentos rígidos e móveis da cadeia polimérica e, confrontar os dados obtidos com as demais técnicas.

Os experimentos de RMN foram realizados em um espectrômetro Varian-Inova de 9,4 Tesla, cujas frequências de ressonância do carbono e hidrogênio são, respectivamente, 100.5 MHz e 400 MHz, utilizando uma sonda de dupla ressonância de 7 mm, equipada de um sistema de rotação da amostra em torno do ângulo mágico, com estabilidade de ± 2 Hz, e com possibilidade de variação de temperatura. Pulsos típicos de 3.5 e 4.5 μ s foram

aplicados para o ^{13}C e ^1H respectivamente. O campo de desacoplamento heteronuclear foi de 65 kHz, utilizando a sequência TPPM^[67,68]. Polarização cruzada com rampa de radiofrequência foi realizada com tempo de contato de 1 ms e tempo de repetição entre as sequências de 3 a 5 s. Para os experimentos de DIPSHIFT foi utilizado campo de desacoplamento homonuclear (^1H - ^1H) de 80 kHz, utilizando a sequência de PMLG^[67,68], e uma rotação da amostra de 7 kHz. Nas medidas de CODEX, a rotação se deu em 5kHz

3.4.1 CPMAS

Inicialmente realizamos espectros de CPMAS para fazer a atribuição das linhas do espectro ao seu respectivo carbono. As atribuições foram feitas com base no programa de simulação de espectros ACD Labs. Além disso, foram utilizados espectros de CPMAS, com interrupção do desacoplamento dipolar heteronuclear por 100 μs . Nesses experimentos, devido à ação da interação dipolar durante o período de interrupção do desacoplamento, o sinal dos núcleos de ^{13}C diretamente acoplados aos de ^1H é eliminado do espectro, resultando apenas o sinal daqueles carbonos não protonados que podem então ser identificados com facilidade. Os gráficos referentes a esta técnica serão omitidos por não trazerem informações adicionais em relação ao CPMAS (exceto pela localização dos carbonos protonados). Os espectros de CPMAS a temperatura ambiente devidamente assinalado de ambas as amostras são apresentados a seguir:

Figura 3.4.1.1 –Espectro de CPMAS a temperatura ambiente com linhas assinaladas aos respectivos carbonos.

Os picos assinalados com o asterisco se referem às bandas laterais de rotação. Pelos espectros de CPMAS, observa-se que a resolução é deficitária, mesmo utilizando todas as metodologias para ganho de sensibilidade e resolução em RMN do estado sólido, não sendo possível distinguir todos os sinais individuais dos ^{13}C , devido à superposição das linhas, especialmente nos carbonos da cadeia lateral. Apesar disso, é possível separar claramente por regiões os carbonos da cadeia principal dos da cadeia lateral. Os carbonos da cadeia principal ocorrem na região de 100 a 160 ppm, enquanto que os da cadeia lateral encontram-se entre 0 e 50 ppm. Realizamos também a aquisição de espectros de CPMAS em função da temperatura. Os espectros são apresentados na figura abaixo:

Figura 3.4.1.2 – Espectros de CPMAS para várias temperatura de ambas amostras.

Na figura acima estão mostrados os espectros de CPMAS em função da temperatura. Conforme pode ser observado há um aumento da resolução dos espectros como função da temperatura, principalmente na região atribuída aos grupos laterais. Isso indica que há um aumento na mobilidade desses grupos ao elevarmos a temperatura. No entanto, informações específicas não podem ser obtidas somente através desses gráficos. Dessa forma, realizamos medidas com metodologias mais específicas para o estudo do aumento das mobilidades das cadeias. Os resultados dessas técnicas são apresentados a seguir.

3.4.2 DIPSHIFT

Conforme já estabelecido em capítulos anteriores, a técnica de DIPSHIFT é sensível a movimentos rápidos (até 100MHZ) das cadeias poliméricas. Dessa forma, o principal objetivo na escolha desta técnica foi a possibilidade de realizar um estudo completo sobre os processos de dinâmica rápida na amostra em função da temperatura.

Abaixo apresentamos os dados de ambas as amostras, para diversos segmentos da cadeia, devidamente identificados.

Figura 3.4.2.1 – Dados de DIPSHIFT para várias temperaturas da amostra BE 329.

Observamos que em temperaturas baixas nenhum grupo possui mobilidade na escala de tempo entre μs e ms , pois, não se observa mudança nas curvas de DIPSHIFT. Ao aumentarmos a temperatura, o grupo lateral (24 e 32 ppm) ganha bastante mobilidade, traduzida pela mudança no decaimento das curvas de DIPSHIFT, indicando presença de processo dinâmico termicamente ativado. No caso dos carbonos da cadeia principal e o último CH_2 da cadeia lateral (41 e 121 ppm respectivamente) não há mudança significativa da curva ao aumentarmos a temperatura. Isso significa que os grupos em questão permanecem rígidos indicando que a dinâmica é predominantemente constituída de reorientação local.

Em relação à resposta da amostra GE 108, apresentado na figura abaixo a interpretação é semelhante, pois, os comportamentos são essencialmente os mesmos.

Figura 3.4.2.2 – Dados de DIPSIFT para várias temperaturas da amostra GE 108.

Outro ponto interessante é a comparação das curvas de regime rápido de ambos os polímeros. Na figura abaixo, apresentamos as curvas dos carbonos da cadeia lateral para ambos os polímeros:

Figura 3.4.2.3 – Curvas de Dipshift a 313 K das regiões assinaladas de ambas amostras.

Como forma de simplificação, denominaremos de carbono A os carbonos relacionados à linha localizada em 24 ppm; de carbono B os relacionados à 32 ppm e de C os em 41 ppm, conforme ilustra a figura acima. Observamos que enquanto que o mínimo da curva para o carbono B da amostra BE 329 é de 0.84, para o GE 108 esse mínimo é de 0.63. Isso indica que o acoplamento dipolar promediado é menor no GE 108 que no BE 329. Embora isso possa, em princípio, ser interpretado como uma diferença na amplitude dos movimentos – as amplitudes de rotação do grupo lateral do GE 108 sendo maior que no caso do BE 329 – deve-se ter cuidado, pois, como indicado pelos dados de raios X, a amostra BE 329 possui uma fase cristalina, onde o empacotamento dos grupos laterais pode restringir, ou até mesmo impedir, os movimentos dessa cadeia, fazendo com que as curvas de DIPSHIFT em regime rápido indiquem um acoplamento

dipolar médio maior, embora os grupos laterais da fase amorfa possam ser tão móveis como os da amostra GE 108. A despeito disso, a comparação entre as curvas de DIPSHIFT da amostra BE 329 correspondentes aos carbonos B, indicam que há uma continua diferença de mobilidade entre grupos CH_2 no final da amostra GE 108. Isso mostra que as restrições geométricas impostas ao movimento dos grupos laterais do polímero BE 329 são significativamente maior do que no caso do GE 108, o que pode ser atribuído à presença da fase cristalina na amostra BE 329.

A determinação dos tempos de correlação a partir das curvas de DIPSHIFT foi feito através da Teoria de Anderson e Weiss (AW), descrita no capítulo 2. Para aplicar o modelo é necessário conhecer o segundo momento (M_2^{rig}) correspondente a um grupo CH_2 rígido das amostras, que pode ser obtido ajustando a curva correspondente a um segmento rígido da amostra a ser analisada. No nosso caso, escolhemos a referente aos carbonos C que corresponde ao primeiro carbono CH_2 da cadeia lateral. O valor obtido para o segundo momento da amostra BE 329 foi de $M_2^{\text{rig}} = 2,5 \times 10^9 \text{ (rad/s)}^2$. O passo seguinte é determinar o parâmetro de ordem, que representa a razão entre o acoplamento dipolar promediado e o de rede rígida, ajustando a curva de DIPSHIFT de temperatura mais alta do carbono a ser estudado. Para a amostra BE 329, o parâmetro de ordem dos carbonos A foi 0.38 e para os B foi de 0.5.

Na figura 3.4.2.4 abaixo ilustramos os gráficos ajustados com os devidos parâmetros utilizados. Vale ressaltar que o mesmo procedimento foi feito para a amostra GE 108.

Figura 3.4.2.4 – Curvas para o ajuste dos parâmetros da teoria de AW da amostra BE 329.

Ajustados os parâmetros fixos do modelo, iniciamos o ajuste das curvas. O parâmetro livre que é ajustado para cada temperatura é o tempo de correlação (τ_c). Na figura 3.4.2.5 apresentamos os dados experimentais dos carbonos A, juntamente com a simulação e o τ_c obtido em cada curva:

Figura 3.4.2.5– Curvas de DIPSHIFT da amostra BE 329 experimental e ajuste usando AW para o carbono em 24 ppm.

Observa-se que aumentando a temperatura o carbono em questão ganha cada vez mais mobilidade, como era de se esperar. O valor de correlação caiu com o aumento da temperatura, indicando o ganho de mobilidade.

Na sequência, apresentamos os dados dos carbonos B:

Figura 3.4.2.6– Curvas de DIPSHIFT da amostra BE 329 experimental e ajuste usando AW para o carbono em 32 ppm.

A linha em 32 ppm apresentou comportamento semelhante ao da linha em 24 ppm. Os valores de τ_C , apesar de ligeiramente diferentes, apresentam ordens de grandezas semelhantes.

Com os valores do tempo de correlação, confeccionamos um gráfico do tipo Arrhenius ($\log \tau_C$ versus $1000/T$). Uma vez que para processos do tipo Arrhenius $\tau_C = \tau_0 e^{\frac{E_a}{k_B T}}$, um gráfico deste tipo permite calcular o valor da energia de ativação do movimento de cada carbono, E_a , bem como o valor de τ_0 . Os gráficos de Arrhenius são apresentados abaixo:

Figura 3.4.2.7– Gráfico de Arrhenius de ambos os carbonos analisados.

O movimento dos carbonos A da amostra BE 329 tem uma energia de ativação de $E_A = (25 \pm 6) \cdot 10^3 \text{ J/mol}$ e $\tau_0 = (3.4 \pm 0.8) \cdot 10^{-11} \text{ s}$. Para os carbonos em B, da mesma amostra, os valores foram de: $E_A = (17 \pm 4) \cdot 10^3 \text{ J/mol}$ e um $\tau_0 = (1.3 \pm 0.4) \cdot 10^{-9} \text{ s}$.

A mesma análise foi realizada para carbonos correspondentes a amostra GE 108. O ajuste do segundo momento foi de $M_2^{\text{rig}} = 1.2 \times 10^9 \text{ (rad/s)}^2$. O parâmetro de ordem para os carbonos A foi de 0.42, e para os carbonos B foi de 0.38. Os gráficos referentes a estes ajustes serão omitidos.

Abaixo apresentamos os dados experimentais e simulados do carbono em 24 ppm da amostra GE 108:

Figura 3.4.2.8– Curvas de DIPSHIFT da amostra GE 108 experimental e ajuste usando AW para o carbono em 24 ppm.

O mesmo gráfico para o carbono em 32 ppm é apresentado abaixo:

Figura 3.4.2.9– Curvas de DIPSHIFT da amostra GE 108 experimental e teórica para o carbono em 32 ppm.

Adotando o mesmo procedimento que na amostra anterior, confeccionamos gráficos de Arrhenius mostrados na figura abaixo:

Amostra - GE 108

Figura 3.4.2.10– Gráfico de Arrhenius de ambos os carbonos analisados.

O movimento dos carbonos A tem uma energia de ativação de $E_A = (25 \pm 4) 10^3$ J/mol e um $\tau_0 = (8.7 \pm 0.5) 10^{-11}$ s. Para os carbonos B estes valores foram de: $E_A = (21 \pm 5) 10^3$ J/mol e um $\tau_0 = (5.7 \pm 0.7) 10^{-10}$ s.

Vimos pelas medidas de raios X que o volume (“bulk”) do BE 329 apresenta regiões rígidas, devido às fases cristalinas. Entretanto, os valores da energia de ativação, que deveria conter informações sobre a mobilidade dos grupos laterais da amostra BE 329, apresentaram-se semelhantes dentro do erro experimental as do polímero GE 108. Isso mostra que as diferenças observadas entre as curvas de DIPSHIFT em alta temperatura para as amostras BE 329 e GE 108 não podem de fato ser atribuídas a

diferenças de regime dinâmico dos grupos laterais de ambas as amostras, mas sim a presença de grupos laterais rígidos na fase cristalina da amostra de BE 329.

3.4.3 CODEX

Completando as medidas de RMN, realizamos experimentos de CODEX em três diferentes temperaturas, com o intuito de aferir qualitativamente sobre as reorientações moleculares lentas (da ordem de milisegundos a segundos), principalmente relacionadas à cadeia principal do polímero. Uma vez que o objetivo aqui não era caracterizar detalhes da dinâmica lenta da cadeia principal, mas somente identificar a origem molecular dos processos responsáveis pelas relaxações α , não foram realizados estudos detalhados da dependência dos espectros CODEX como função do tempo de mistura (t_m) e do tempo de evolução (Nt_r). Embora essas análises possam prover informação sobre os tempos de correlação e amplitudes dos movimentos, respectivamente, elas geralmente exigem longos tempos de medidas. Assim obteve-se por discutir a dependência dos espectros S_0 (*referência*), S (*CODEX*) e S_0-S (*diferença*) como função da temperatura, onde t_m e Nt_r foram mantidos fixos em 400 ms e 1.2 ms, respectivos. Para esses valores de t_m e Nt_r espera-se que somente movimentos com tempos de correlação entre 10 e 1000 ms e amplitude superiores a 20° contribuam para o decaimento da amplitude do espectro S , ou seja somente segmentos com dinâmica com tais características contribuirão para o espectro S_0-S . Os espectros obtidos pela amostra BE 329 é apresentado a seguir:

Figura 3.4.3.1– Espectros de referência, de exchange e subtração entre eles para a mostra BE 329.

Na etapa dos tratamentos dos dados, o que se faz é subtrair o gráfico de referência pelo gráfico de exchange. Os carbonos relacionados às linhas que permanecerem após a subtração são correspondentes a grupos que se movem na escala de sensibilidade do experimento (10 a 1000 ms). No caso da amostra BE 329, figura 3.4.3.1, observa-se que em 298 K somente segmentos da cadeia principal apresentam movimentos lentos. Esses movimentos são atribuídos a torções dos anéis da cadeia principal. Já em 338 K,

observamos o aparecimento de picos na região da cadeia lateral. Essencialmente temos que a cadeia principal adquiriu energia suficiente para indiretamente transferir novo grau de liberdade de movimento à cadeia lateral. O cenário nesse ponto seria o da cadeia lateral executando movimentos rápidos locais (observado por DIPSHIFT), entretanto, com um grau de liberdade a mais que é relacionado ao movimento de torção da cadeia principal. Ao aumentarmos ainda mais a temperatura, a cadeia lateral adquire ainda mais movimentos de dinâmica lenta. Nesse caso, ambas as cadeias estão executando uma dinâmica segmental coletiva, ou seja, toda a cadeia principal do polímero executa dinâmica lenta e, indiretamente, a cadeia lateral também.

No caso da amostra GE 108, figura 3.4.3.2, observa-se o mesmo comportamento. A exceção foi que os fenômenos ocorrem em temperaturas mais baixas que na amostra anterior. Outro dado interessante contido nos espectros é a razão entre a intensidade do pico do espectro da subtração com o do espectro de CODEX (localizado logo abaixo dos picos do gráfico da subtração). Esse valor é uma estimativa da porcentagem dos grupos que participam da dinâmica aferida. Vemos que os valores para o BE 329 são menores. Considerando que as medidas de Raios X mostraram que a diferença básica entre as amostra GE 108 e BE 329 é o grau de cristalinidade, a diferença entre as frações móveis nos dois polímeros indica que os processos dinâmicos que observado na amostra BE 329 ocorrem sobretudo na fase amorfa deste polímero. Os espectros de CODEX do GE 108 é apresentado abaixo:

Figura 3.4.3.2– Espectros de referencia, de exchange e subtração entre eles para a mostra GE 108.

Concluindo, pudemos ver via DIPSHIFT que os movimentos da cadeia lateral são oriundos de processos semelhantes em ambas as amostras. No caso do polímero BE 329, a comparação entre as curvas em regime rígido mostrou que não há participação da porção cristalina na dinâmica, devido principalmente ao baixo volume livre da região. As energias de ativação para ambas as amostras apresentaram valores semelhantes, corroborando o fato de serem originadas em processo semelhantes. O processos de dinâmica da cadeia lateral puderam dessa forma descrever a origem da relaxação β observada por DMTA. Analisando os resultados obtidos através da técnica CODEX,

observamos dinâmica lenta na cadeia principal a temperatura ambiente, sendo que a fração de segmento móveis com tempos de correlação entre ms e s aumenta com a temperatura até 373 K. Esse aumento de segmentos móveis pode ser interpretado como um indício do surgimento de dinâmica segmental que pode ser correlacionada a uma das relaxações α , caracterizando-a como uma transição vítrea. De fato a presença de duas relaxações em alta temperatura observada nas curvas de DMTA, corrobora a interpretação da existência de movimento molecular locais na cadeia principal (movimento de torção dos anéis) em temperaturas mais baixas (relaxação α -1) e o aparecimento de dinâmica segmental em temperaturas ~ 373 K (relaxação α -2), tal como sugerido pelos resultados obtidos pela técnica CODEX.

3.5 Fotoluminescência

Um dos objetivos desta dissertação é estudar a influência da dinâmica molecular e da evolução da estrutura supramolecular fotoluminescência (PL) dos materiais investigados. Após o estudo das características básicas das amostras, realizamos as medidas de PL variando a temperatura de 15 a 415 K. As medidas foram realizadas no laboratório de Fotofísica do Instituto de Química da Unicamp.

Em relação à montagem experimental, trata-se de um laser de Hélio-Cádmio (He-Cd) que emite em duas faixas: 337 e 442 nm. As amostras foram fixadas em um criostato Janis selado de ciclo de hélio. Vale ressaltar que excitamos a amostra com o laser em 337

nm.

Abaixo apresentamos os espectros obtidos, juntamente com a integral normalizada do espectro da respectiva amostra. O gráfico da integral da curva versus a temperatura é também apresentado para facilitar a visualização das mudanças de intensidade dos espectros para cada uma das temperaturas:

A)

B)

Figura 3.5.1– Espectro de fotoluminescência da amostra GE 108 excitada em 337 nm. A) Espectros em função da temperatura e B) Integral normalizada dos espectros obtidos.

O aumento da temperatura ocasionou alargamento da banda principal (também conhecida como banda de zero-fônon), e um aparente desaparecimento das bandas secundárias, ou banda de fônons. Em relação à intensidade, dada pelo gráfico da integral dos espectros, vemos que há três regimes de queda. O primeiro, é um decaimento da intensidade que se inicia em 95 K, o segundo é relacionado a estabilidade da intensidade que se observa em 333 K (próximo à temperatura de α -1). Posteriormente em torno de 368 K – temperatura próxima à α -2 - a integral volta novamente a subir.

Outra forma de analisar o espectro de fotoluminescência é calcular o deslocamento do pico principal para o azul (ou vermelho) em função da temperatura. Usualmente, o deslocamento para o azul nos espectros de PL pode ser associado ao aumento da desordem conformacional ao longo da cadeia conjugada, que diminui o comprimento de conjugação efetivo das cadeias^[52]. Por outro lado a diminuição na intensidade da fotoluminescência pode ser associada a um aumento da contribuição de processos não radiativos ou intercadeias, o que pode estar relacionado com o aumento do número de agregados moleculares.

Figura 3.5.2 – Análise do deslocamento do pico principal em função da temperatura. Observa-se mudanças nas regiões próximas às transições observadas.

Em relação ao deslocamento do pico principal, há mudanças de comportamento das curvas nos pontos de 147 K, 323 K e 373 K. Essas temperaturas também são

próximas às transições β e α 's observadas. Vale observar que a banda analisada sofreu um deslocamento para o azul de aproximadamente 10 nm.

O interessante é a possibilidade de associar mudanças nos regimes da PL com as temperaturas das transições α 's. Isso mostra que, as relaxações observadas estão promovendo modificações, possivelmente na dinâmica e na morfologia, alterando processos referentes aos fenômenos da fotoluminescência.

Por último, apresentamos as medidas para amostra BE 329:

A)

B)

Figura 3.5.3– Espectro de fotoluminescência da amostra BE 329 excitada em 337 nm. A) Espectros em função da temperatura e B) integral normalizada dos espectros obtidos.

Na região de baixas temperaturas, o espectro apresentou um pico principal intenso e bem definido em torno de 445 nm. O pico foi perdendo intensidade e definição na região de mais altas temperaturas. Já a segunda banda (banda relativa a fônons) foi ganhando intensidade ao aumentarmos a temperatura. Isso explica o comportamento do

gráfico da integral normalizada, que mostra uma estabilidade até valores próximos à 210 K, seguido de um aumento até 338 K (região da transição α -1). Após esse há uma pequena oscilação da intensidade, que volta a decair após 383 K.

A região de estabilidade encontra-se próxima à transição β obtida por DMTA, e localizada em aproximadamente 173 K. Em 338 e 383 K observa-se a oscilação da intensidade do espectro, que coincide com as transições α -1 e α -2 também obtidas por DMTA. Para o BE 329, também analisamos o deslocamento da posição do pico principal em função da temperatura. O gráfico é mostrado abaixo:

Figura 3.5.4 – Análise do deslocamento do pico principal em função da temperatura. Observam-se mudanças nas regiões próximas às transições observadas.

No caso do gráfico acima, vemos grandes mudanças na posição do pico em torno de 205K – próximo à transição β – e em torno de 348 K e 363K – possivelmente associado às transições α 's. Uma particularidade desta amostra são as intensas mudanças observadas, o que dificulta a interpretação dos resultados somente em termos de medidas

macroscópicas como DMTA, DSC e PL. Isso demonstra a importância da caracterização microscópica das amostras através de técnicas como WAXD e RMN.

Para finalizar a apresentação de dados, realizamos medidas de fotoluminescência à temperatura ambiente em filmes nas três fases cristalinas apresentadas no sub-capítulo 3.4. Os filmes foram preparados conforme explicitado anteriormente, e as medidas foram realizadas em um foto-fluorímetro Shimadzu do Grupo de Polímeros *Bernhard Gross*. A excitação se deu em 390 nm.

Figura 3.5.5 – Espectro de emissão da amostra BE 329 das três fases cristalinas.

Observamos que na fase α os picos se deslocaram ligeiramente para o azul, enquanto que no filme α' há uma inversão de intensidade dos picos; o segundo fica mais intenso que o primeiro, comparado ao filme não tratado “as casting”. Além do mais, nos

espectros relacionados às fases houve um significativo alargamento das bandas de emissão se comparado ao do filme não tratado.

3.6 Correlação dos Resultados

Através da técnica de DMTA observamos em ambas as amostras três relaxações, que foram denominadas β , α -1 e α -2. As relaxações ocorreram em temperaturas semelhantes em ambos os polímeros, sugerindo que processos semelhantes ocorram em ambos os materiais. Nesse sentido, as medidas de DIPSHIFT e CODEX permitiram que aferíssemos sobre a natureza das relaxações observadas, ou seja, os movimentos da cadeia lateral estão associados com a relaxação β , enquanto que movimentos que ocorrem na cadeia principal estão associados com as relaxações α -1 e α -2, sendo a relaxação α -1 associada dinâmica local dos anéis e a relaxação a α -2 ao surgimento de dinâmica envolvendo vários segmentos das cadeias poliméricas (transição vítrea). No caso da amostra BE 329, concluímos também que os processos dinâmicos observados ocorrem predominantemente na fase amorfa do polímero.

Outras correlações interessantes a se fazer são dos resultados de RMN e DMTA com os obtidos usando as técnicas de Raios X. Observamos que em temperaturas próximas da relaxação β ouve uma significativa variação do parâmetro b (relacionado a distância lateral entre cadeias). Pelos resultados de DIPSHIFT, concluímos que a relaxação β esta relacionada com a dinâmica da cadeia lateral. Esse resultado corrobora o fato deste parâmetro apresentar grande variação em baixas temperaturas (a partir de 173 K até aproximadamente 360 K), estabilizando posteriormente. Ocorre que, a partir

de 173 K, as cadeias laterais começam a movimentar-se, o que provoca o aumento do parâmetro b . Em 360 K, a dinâmica da cadeia lateral atinge um patamar estacionário, e não se observa o mesmo regime de aumento do parâmetro. Isso pode ser interpretado com sendo devido ao aumento de volume livre decorrente do surgimento de movimentos de grande amplitude na cadeia principal (relaxação α -2). Já com relação ao parâmetro c , relacionado à distância entre anéis coplanares, as análises dos resultados de Raios X levaram a conclusão que o comportamento é inverso ao do parâmetro b . Ou seja, o parâmetro é praticamente constante até 360 K, exibindo um aumento pronunciado com função de T a partir desta temperatura. Esse comportamento pode ser explicado considerando que os movimentos locais de mais baixa temperatura não devem afetar substancialmente o empilhamento dos anéis, já que os movimentos de mais alta amplitude referentes a relaxação α -2 provocam a dissociação (afastamento) dos planos de anéis agregados.

Uma das motivações para a realização desta dissertação foi a de correlacionar as medidas de DMTA, raios X e RMN e explicar mudanças nos espectros da PL dos materiais. É bem estabelecido que fenômenos de absorção e fotoluminescência em polímeros são complicados devido à complexidade dos processos envolvidos. Dessa forma, nos restringiremos a fazer correlações apenas com as mudanças no formato das curvas, não se aprofundando em detalhar os fenômenos e suas origens.

Os espectros de fotoluminescência de ambas as amostras apresentaram comportamento semelhantes, tanto na intensidade do espectro com a temperatura como também no deslocamento para o azul. Pelos espectros de PL das amostras, observamos que na região da transição β , há diminuição da intensidade integrada até o valor de

aproximadamente 335 K. Isso pode ser relacionado ao início da dinâmica na cadeia lateral, que deve promover o aparecimento de novos estados de fônons alterando o perfil de absorção e emissão dos polímeros de modo a diminuir os decaimentos radiativos. Ainda com respeito da intensidade das PLs observou-se para ambas as amostras um aumento à partir de ~360 K. Como é bem conhecido, a agregação produz processos intercadeias que diminuem a eficiência dos processos de luminescência^[52]. Logo o aumento de intensidade observado pode ser diretamente correlacionado com a dissociação de unidades agregadas, tal como observado pela variação da distância entre planos de anéis (observado através da técnica Raios X) decorrentes do aumento da dinâmica responsável pela relaxação α -2 (observado através das técnicas de RMN e DMTA). Em um artigo publicado por Ruini et al^[87], cálculos *ab initio* em filmes de PPV no estado sólido, considerando uma dada cela ortorrômbica, concluiu que o processo de desagregação produz aumento da eficiência da fotoluminescência, corroborando os dados aqui apresentados. Em outro artigo^[88] os mesmos autores compararam o efeito nas propriedades eletrônicas de duas morfologias típicas encontradas em derivados do PPV, a saber: empilhamento do tipo “espinha de peixe” (HB) e empilhamento de anéis (π S), ilustradas na figura 3.6.1. Concluíram que no empilhamento da estrutura HB apresentam menor probabilidade de relaxações inter-cadeias, devido principalmente ao arranjo não simétrico dos anéis. Logo, o aumento de intensidade observado nos espectros com o aumento da temperatura pode ser interpretado como sendo devido a desagregação decorrente da diminuição da planaridade dos anéis da cadeia, que ocorre devido a processos de dinâmica molecular. É importante salientar que esta diminuição de

planaridade também pode é acompanhada de um aumento das distâncias características, tal como observado nas medidas de Raios X.

Figura 3.6.1 – Representação da morfologia utilizada pelos autores do artigo [88]: a) HB e b) πS.

Outro aspecto que merece atenção são os deslocamentos para o azul observados mais pronunciadamente entre 210-200K e acima de 330 K para amostra BE 329 e entre 150-270 K e acima de 350 K para amostra GE 108. De maneira geral podemos associar os deslocamentos para o azul de mais baixa temperatura ao aumento da quebra de conjugação^[52] devido ao aparecimento e intensificação dos movimentos de torção dos anéis, que aparecem devido ao ganho de dinâmica na cadeia lateral. Já os deslocamentos para o azul em mais altas temperaturas, podem ser associados à grande desordem conformacional induzida pelo processo de transição vítrea.

Como os dados de luminescência apresentaram mudanças semelhantes tanto no BE 329 como no GE 108, podemos afirmar que os processos de emissão na faixa de temperatura estudada ocorrem essencialmente nas regiões amorfas dos filmes. Isso não significa que a porção cristalina não afeta os processos óticos. De fato, deveríamos observar influência da região cristalina se tivéssemos realizado medidas de PL acima de 413K, o que não foi possível devido à limitação dos equipamentos experimentais. Entretanto, conforme apresentado no sub-capítulo anterior, realizamos medidas de PL nas fases α e α' preparadas durante as medidas no LNLS. No caso da fase α , observamos um significativo alargamento das bandas de emissão, como também um deslocamento para o azul dos picos, comparados com a amostra não tratada. Na fase α' , observamos o mesmo alargamento das bandas, mas não houve deslocamento para o azul. Um estudo mais aprofundado sobre as fases é uma das perspectivas desta dissertação, e será um dos objetivos de um possível doutoramento do aluno.

4. Conclusões e Perspectivas

Neste último capítulo, apresentamos a conclusão geral sobre os dados apresentados e discutidos nesta dissertação. Posteriormente traçaremos perspectivas sobre trabalhos futuros baseados nos conhecimentos adquiridos na elaboração deste trabalho.

4.1 Conclusões

Neste trabalho apresentamos um estudo da microestrutura e da dinâmica molecular de dois derivados de polifluorenos, a saber: i) poly(9,9-dioctylfluorenyl-2,7-diyl) (BE 329) e Poly[(9,9-dioctyl-2,7-divinylene-fluorenylene)-alt-co-{2-methoxy-5-(2-ethyl-hexyloxy)-1,4-phenylene}] (GE 108), utilizando diversas técnicas, como DMTA, SAXS/WAXD, RMN e Espectroscopia de Fotoluminescência.

Pelas medidas de raios X, observamos diferenças entre as propriedades estruturais de ambos os polímeros. As medidas de WAXD que filmes de BE 329 apresentaram cristalinidade, sendo que a razão entre a porção cristalina e a amorfa, obtida por deconvolução da curva experimental foi de aproximadamente 47 %. Além do mais, foi observado que este polímero sofre profunda mudança estrutural em temperaturas próximas a 433 K, como já observado por Chen e colaboradores^[80,81] que também realizaram um estudo para o empacotamento molecular para este polímero. Já a amostra GE 108 não apresentou cristalinidade, entretanto, observou-se a presença de estruturas agregadas, similar a fases mesomórficas de cristais líquidos. A partir da posição dos picos do difratograma, pudemos propor um modelo para a cela unitária do polímero, onde os anéis aromáticos se superpõem em planos consecutivos, cuja distância entre eles é de cerca de $c = 4.5 \text{ \AA}$. A distância lateral entre dois anéis, espaçados pela cadeia lateral de cada um deles foi de $b = 18 \text{ \AA}$. Observando a evolução dos picos associados a estas distâncias em função da temperatura, foi possível observar que o parâmetro c permanece praticamente constante até a temperatura de 380 K, quando começa a aumentar e atingindo o valor de $5.5 \text{ \AA}$ em 413 K. Já o parâmetro b , muda com bastante intensidade até 380 K, estabilizando posteriormente até 413 K, o comportamento inverso de c .

Pelas medidas de DMTA de ambos os polímeros, pudemos observar relaxações próximas a 190 K e a 350 K. A natureza microscópica das relaxações foi estudada via ressonância magnética, onde observamos relaxações da cadeia lateral via DIPSHIFT, o qual apresentou energias de ativação da ordem de 20 kJ/mol em ambos os polímeros. Pudemos observar também que a fração móvel da cadeia lateral do polímero GE 108 é maior eu a do BE 329, indicando a presença de cadeias laterais rígidas neste ultimo,

provavelmente associadas as fases cristalinas observado por raios X. Além disso, a técnica de CODEX, revelou a presença de movimentos lentos (da ordem de ms) na cadeia principal dos polímeros, principalmente acima de 353 K, sugerindo que a relaxação de mais alta temperatura observada por DMTA (relaxações α) esta associada a este tipo de movimento. Novamente observamos que a fração móvel do GE 108 foi maior que a do BE 329 corroborando a hipótese de que processos de dinâmica ocorrem essencialmente na porção amorfa do material.

Obtivemos êxito no sentido de descrever e mapear as relaxações dos diferentes segmentos da cadeia polimérica de ambos os materiais. A técnica de DMTA é uma metodologia muito sensível, e se mostrou muito eficaz na obtenção dos valores das relaxações dos filmes poliméricos auto-sustentados.

Na medidas de raios X analisamos profundamente as fases da amostra BE 329, aferindo sobre a cristalinidade presente, utilizando informações precisas discutidas por Chen e colaboradores em seus artigos. Discutimos o modelamento proposto por eles, bem como os parâmetros obtidos para a cela unitária. Pelas medidas de SAXS, observamos a ocorrência de micro-estruturas, que possivelmente é associado a estados agregados do sistema. No caso da amostra GE 108, não observamos fases cristalinas, sendo o polímero puramente amorfo. Pelos difratogramas de WAXD propusemos um modelo para a cela unitária, que foi confirmado pelas mesmas medidas em função da temperatura. Pelas medidas de SAXS pudemos observar o mesmo comportamento da amostra BE 329, sendo também possível observar ocorrência de estados agregados.

Pelas medidas de RMN, realizamos um profundo mapeamento dos movimentos da cadeia lateral via DIPSHIFT para ambos os polímeros. Calculamos os valores da energia

de ativação dos movimentos para diferentes carbonos da cadeia lateral. Pela medida de CODEX, pudemos observar qualitativamente a dinâmica rígida na cadeia polimérica, o que possibilitou associar as relaxações α 's aos processos de movimentação da cadeia principal.

As correlações das técnicas com os dados de fotoluminescência tiveram grande êxito, uma vez que pudemos explicar as mudanças de intensidade e o deslocamento para o azul de ambas as amostras com bases na evolução estrutural e na dinâmica das cadeias laterais, principal e também segmental coletiva.

4.2 Perspectivas

Durante a dissertação deste trabalho, tivemos diversas idéias que poderiam vir a completar e auxiliar nas interpretações dos dados. Um deles foi a possibilidade de realizar medidas de relaxação dielétrica via espectroscopia de impedância. Esta técnica possibilita variar a frequência de excitação da amostra em um intervalo de 10^{-2} a 10^7 Hz. Dessa forma, um estudo das relaxações dos polímeros como função da frequência pode ser feito, e interpretações a cerca da natureza das relaxações ajudariam a complementar o presente trabalho.

Outro ponto importante é a utilização de um modelamento mais poderoso para as medidas de DIPSHIFT. Apesar de a teoria de AW ser bastante válida, atualmente simulações que utilizam cálculos de mecânica quântica trazem informações muito mais completas, como exemplo, o ângulo de torção do movimento estudado, distribuição de tempos de correlação, entre outros. No caso das medidas de CODEX, um estudo mais

completo, com variação de Nt_R e t_m , aliado a um modelamento das medidas seria de extrema importância, pois, possibilitaria conhecer importantes parâmetros da dinâmica lenta dos segmentos, como tempo de correlação e ângulo de torção.

Medidas de espectroscopia Raman no infravermelho e FT-IR também foram técnicas que cogitamos realizar para poder obter um mapeamento dos estados vibracionais das moléculas.

Finalmente, a possibilidade de utilizar o polímero na confecção de dispositivos do tipo PLED (do inglês, *Polymer Light Emitting Diodes*), e caracteriza-lo também foi proposta. Estes estudos deverão permitir a análise de efeitos de dinâmica e estrutura nas respostas elétricas e óticas dos dispositivos luminescente, e eventualmente propor tratamentos térmicos que aumentem o tempo de vida e/ou a emissividade da camada emissiva.

Referências

1. CHIANG, C.K., et al., Electrical-conductivity in doped polyacetylene. *Physical Review Letters*, v. 39, n.17, p. 1098-1101, 1977.
2. DURRANI, M., Physicist shares chemistry nobel prize - Alan Heeger, Alan MacDiarmid and Hideki Shirakawa. *Physics World*, v. 13, n.11, p. 6, 2000.
3. FRIEND, R., Organic conductors - inclusion of chalcogens raises electron-mobility. *Nature*, v. 329, n.6134, p. 14-15, 1987.
4. FRIEND, R., Amorphous-semiconductors - making multilayered samples, *Nature*, v. 331, n.6152, p. 118-119, 1988.
5. FRIEND, R.H., J.H. BURROUGHES, Charge injection in conjugated polymers in semiconductor-device structures. *Faraday Discussions*, v. 88, p. 213, 1989.
6. BURROUGHES, J.H., et al., Light-emitting-diodes based on conjugated polymers. *Nature*, v. 347, n.6293, p. 539-541, 1990.
7. BRADLEY, D.C., et al., Light-emission from poly(para-phenylenevinylene) a comparison between photoluminescence and electroluminescence. *Synthetic Metals*, v. 43, n.2, p. 3135-3141, 1991.
8. FRIEND, R., Molecular electronics - bringing molecules to order. *Nature*, v. 352, n.6334, p. 377-377, 1991.
9. BROWN, A.R., et al., Electroluminescence from multilayer conjugated polymer devices - spatial control of exciton formation and emission. *Chemical Physics Letters*, v. 200, n.2, p. 46-54, 1992.
10. FRIEND, R., D. BRADLEY, HOLMES, A., Polymer leds. *Physics World*, v. 5, n.11, p. 42-46, 1992.
11. FRIEND, R., J. BURROUGHES, SHIMODA, T., Polymer diodes. *Physics World*, v. 12, n.6, p. 35-40, 1999.
12. FRIEND, R.H., et al., Electroluminescence in conjugated polymers. *Nature*, v. 397, n.6715, p. 121-128, 1999.

13. NURMUKHAMETOV, R.N., et al., On the nature of absorption and luminescence-centers in the poly-para-xylylene film. *Vysokomolekulyarnye Soedineniya Seriya A*, v. 33, n.7, p. 1525-1529, 1991.
14. BRADLEY, D.D.C., et al., Structural studies of oriented precursor route conjugated polymers. *Synthetic Metals*, v. 17, n.3, p. 473-478, 1987.
15. BRADLEY, D.D.C., G.P. EVANS, FRIEND, R.H., Characterization of poly(phenylenevinylene) by infrared and optical-absorption. *Synthetic Metals*, v. 17, n.3, p. 651-656, 1987.
16. MURASE, I., et al., Highly conducting poly(phenylene vinylene) derivatives via Soluble precursor process. *Synthetic Metals*, v. 17, n.3, p. 639-644, 1987.
17. BRADLEY, D.D.C., FRIEND, R. H., Photoexcitation in oly(phenylenevinylene). *Journal of Molecular Electronics*, v. 5, n.1, p. 19-24, 1989.
18. GUSTAFSSON, G., et al., The plastic led - a flexible light-emitting device Using a Polyaniline Transparent Electrode. *Synthetic Metals*, v. 57, n.1, p. 4123-4127, 1993.
19. SMILOWITZ, L., HEEGER, A. J., Photoinduced absorption from triplet excitations in poly(2-methoxy, 5-(2'-ethyl-hexyloxy)-p-phenylene vinylene) oriented by gel-processing in polyethylene. *Synthetic Metals*, v. 48, n.2, p. 193-202, 1992.
20. SMILOWITZ, L., et al., Time-resolved photoluminescence from poly[2-methoxy, 5-(2'-ethyl-hexyloxy)-p-phenylene-vinylene] - solutions, gels, films, and blends. *Journal of Chemical Physics*, v. 98, n.8, p. 6504-6509, 1993.
21. OLIVATI, C.D., et al., Photoconduction effect on PPV and MH-PPV structures. *Molecular Crystals and Liquid Crystals*, v. 374, p. 451-456, 2002.
22. OLIVATI, C.A., et al., Reversible photovoltaic/electroluminescent effects of Al/MH-PPV/ITO structures. *Synthetic Metals*, v. 121, n.3, p. 1579-1580, 2001.
23. WU, Z.K., S.X. WU, LIANG, Y. Q., Monolayer behavior and LB film structure of poly(2-methoxy-5-(n-hexadecyloxy)-p-phenylene vinylene). *Langmuir*, v. 17, n.23, p. 7267-7273, 2001.
24. BIANCHI, R.F., et al., Photo-oxidation phenomenon of MH-PPV films studied by ellipsometry and infrared spectroscopy. *Molecular Crystals and Liquid Crystals*, v. 374, p. 457-462, 2002.

25. SCOTT, J.C., et al., Degradation and failure of MEH-PPV light-emitting diodes. *Journal of Applied Physics*, v. 79, n.5, p. 2745-2751, 1996.
26. SUTHERLAND, D.G.J., et al., Photo-oxidation of electroluminescent polymers studied by core-level photoabsorption spectroscopy. *Applied Physics Letters*, v. 68, n.15, p. 2046-2048, 1996.
27. SCOTT, J.C., et al., MEH-PPV light-emitting diodes: mechanisms of failure. *Molecular Crystals and Liquid Crystals Science and Technology Section a*, v. 283, p. 57-62, 1996.
28. ATREYA, M., et al., Stability studies of poly(2-methoxy-5-(2'-ethyl hexyloxy)-p-(phenylene vinylene). *Polymer Degradation and Stability*, v. 65, p. 287-296, 1999.
29. KHILLAN, R.K., Y. SU, VARAHRAMYAN, K., The degradation of poly [2-methoxy-5-(2-ethylhexoxy)-1,4-phenylene vinylene] thin films studied by capacitance-voltage analysis and attenuated total reflection infrared spectroscopy. *Thin Solid Films*, v. 483, n.2, p. 416-419, 2005.
30. RANGER, M., D. RONDEAU, LECLERC, M., New well-defined poly(2,7-fluorene) derivatives: Photoluminescence and base doping. *Macromolecules*, v. 30, n.25, p. 7686-7691, 1997.
31. KREYENSCHMIDT, M., et al., Thermally stable blue-light-emitting copolymers of poly(alkylfluorene). *Macromolecules*, v. 31, n.4, p. 1099-1103, 1998.
32. MILLARD, I.S., High-efficiency polyfluorene polymers suitable for RGB applications. *Synthetic Metals*, v. 111, p. 119-123, 2000.
33. KULKARNI, A.P., JENEKHE, S. A., Blue light-emitting diodes with good spectral stability based on blends of poly(9,9-dioctylfluorene): interplay between morphology, photophysics, and device performance. *Macromolecules*, v. 36, n.14, p. 5285-5296, 2003.
34. CHO, H.J., et al., Synthesis and characterization of thermally stable blue light-emitting polyfluorenes containing siloxane bridges. *Macromolecules*, v. 36, n.18, p. 6704-6710, 2003.
35. JACOB, J., et al., Poly(tetraaryllindenofluorene)s: New stable blue-emitting polymers. *Macromolecules*, v. 36, n.22, p. 8240-8245, 2003.
36. HWANG, D.H., PARK, M. J., LEE, J. H., EL properties of stable blue light-emitting polyfluorene copolymers. *Materials Science & Engineering C-Biomimetic and Supramolecular Systems*, v. 24, n.2, p. 201-204, 2004.

37. LEE, J., et al., Stabilized blue luminescent polyfluorenes: Introducing polyhedral oligomeric silsesquioxane. *Macromolecules*, v. 37, n.23, p. 8523-8529, 2004.
38. LEE, K.S., et al., Synthesis and characterization of stable blue light-emitting poly (spirobifluorene) derivatives containing alkoxy group. *Journal of Polymer Science Part a*, v. 43, n.11, p. 2316-2324, 2005.
39. AHARON, E., et al., Stable blue emission from a polyfluorene/layered-compound guest/host nanocomposite. *Advanced Functional Materials*, v. 16, n.7, p. 980-986, 2006.
40. CHOCHOS, C.L., et al., Thermally stable blue emitting terfluorene block copolymers. *Journal of Physical Chemistry B*, v. 110, n.10, p. 4657-4662, 2006.
41. TSENG, Y.H., et al., Stable organic blue-light-emitting devices prepared from poly[spiro(fluorene-9,9'-xanthene)]. *Macromolecules*, v. 38, n.24, p. 10055-10060, 2005.
42. SHIH, P.I., et al., Stable and efficient white electroluminescent devices based on a single emitting layer of polymer blends. *Advanced Functional Materials*, v. 16, n.12, p. 1582-1589, 2006.
43. ZHAO, Z.J., et al., Fluorescent, carrier-trapping dopants for highly efficient single-layer polyfluorene LEDs. *Advanced Functional Materials*, v. 17, n.13, p. 2203-2210, 2007.
44. CHEUN, H., et al., Polymer light emitting diodes and poly(di-n-octylfluorene) thin films as fabricated with a microfluidics applicator. *Journal of Applied Physics*, v. 100, n.7, p. -, 2006.
45. YU, Z.Q., et al., Synthesis, characterization, and optoelectronic properties of two new polyfluorenes/poly(p-phenylenevinylene)s copolymers. *Journal of Applied Polymer Science*, v. 102, n.4, p. 3955-3962, 2006.
46. LEE, Y.K., et al., White polymer light-emitting diode based on polymer blending. *Journal of the Korean Physical Society*, v. 49, n.3, p. 1042-1045, 2006.
47. LIU, M.S., et al., Material and interface engineering for highly efficient polymer light emitting diodes. *Polymer Reviews*, v. 46, n.1, p. 7-26, 2006.
48. KIM, B.S., et al., Synthesis and effect on t-butyl PBD of the blue light emitting poly(phenyl-9,9-dioctyl-9',9'-dihexanenitrile)fluorene. *Macromolecular Research*, v. 14, n.3, p. 343-347, 2006.

49. KANICKI, J., et al., Optoelectronic properties of poly(fluorene) co-polymer light-emitting devices on a plastic substrate. *Journal of the Society for Information Display*, v. 13, n.12, p. 993-1002, 2005.
50. CHUNG, S.F., et al., High luminescence polarized polymer light-emitting diodes fabricated using aligned polyfluorene. *Japanese Journal of Applied Physics Part 2-Letters & Express Letters*, v. 45, n.3, p. 60-63, 2006.
51. BLOISE, A.C., et al., Solid-state nuclear magnetic resonance study of relaxation processes in MEH-PPV. *Physical Review B*, v. 71, n.17, p. 227 - 232, 2005.
52. COSSIELLO, R.F., et al., Photoluminescence and relaxation processes in MEH-PPV. *Macromolecules*, v. 38, n.3, p. 925-932, 2005.
53. SU, W. P., SCHRIEFFER, J. R., et al., Solitons in polyacetylene. *Physical Review Letters*, v. 42, p. 1698-1701, 1979.
54. KITTEL, C. *Introduction to solid state physics*. New York: Wiley, 1996, p. 673
55. LONGUETHIGGINS, H. C., SALEM, L., The alternation of bond lengths in long conjugated chain molecules. *Proceedings of the Royal Society of London Series a*, v. 251, p. 172-185, 1959.
56. SALEM, L., *The molecular Orbital Theory of Conjugated Systems*. London: Benjamin, p. 214, 1966.
57. PEIERLS, R.E., *Quantum Theory of Solids*. Oxiford: University Press, 1955. p. 108
58. FRANCK, J., Elementary processes of photochemical reactions. *Transactions of the Faraday Society*, v. 21, p. 536-542, 1926
59. KALINOWSKI, J., Electroluminescence in organics. *Journal of Applied Physics*, v. 32, p. 179-249, 1999.
60. LÉTANT, G., FISHMANN G., Model for energy transfer from porous silicon nanocrystallites to SIH surface vibration at low temperature. *Physical Review B*, v. 58, p. 44-46, 1998.
61. CANEVAROLO, S.V., *Técnicas de Caracterização de Polímeros*. São Paulo: Artliber, p.448, 2003.
62. WIND, M., et al., Structure of amorphous poly-(ethylmethacrylate): A wide-angle x-ray scattering study. *Journal of Chemical Physics*, v.122, p. 1406, 2005

63. YANG, C. Y., et al., Microstructure of thin films of photoluminescent semiconducting polymers. *Polymer*, v. 39, p.2299-2304, 1998
64. deAZEVEDO, E. R., *Novas metodologias de ressonância magnética nuclear para o estudo da dinâmica lenta em materiais orgânicos no estado sólida: aplicações em polímeros e proteínas*. 2001. 194. Tese (doutorado), Instituto de Física de São Carlos – Universidade de São Paulo, São Carlos, São Paulo 2001
65. deAZEVEDO, E. R.; BONAGAMBA, T. J., Molecular dynamics and local molecular conformation in solid materials studied by nuclear magnetic resonance. *Brazilian Journal of Physics*, v.36, p.61-74, 2006
66. deAZEVEDO, E. R.; BONAGAMBA, T. J., Nuclear magnetic resonance spectroscopy, In: VJI, *Handbook of Applied Solid State Spectroscopy*. New York: Springer, v. 1, p. 1-63, 2006.
67. HAEBERLEN, U., *High Resolution NMR in Solids*. New York: Academic Press, v. 1, 1976. p. 190
68. SCHMIDT-ROHR, K., SPIESS, H. W., *Multidimensional Solid-State NMR and Polymers*. New York: Academic Press, v. 1, 1994. p. 478
69. SARLES, L. R., COTTS R. M., Double nuclear magnetic resonance and the dipole interaction in Solids. *Physical Review*, v.111, p.853-859, 1958
70. ANDREW, E. R., BRADBURY A., EADES R. G., Removal of dipolar broadening of nuclear magnetic resonance spectra of solids by specimen rotation. *Nature*, v.183, p.1802-1803, 1959
71. LOWE I. J., Free induction decays of rotating solids. *Physical Review Letters*, v.2 p.285-287, 1959
72. ANDREW E. R., EADES R. G., Possibilities for high-resolution nuclear magnetic resonance spectra of crystals. *Discussions of the Faraday Society*. 38-42, 1962
73. SCHAEFER, J., STEJSKAL, E. O., Carbon-13 nuclear magnetic resonance of polymers spinning at the magic angle. *Journal of American Chemical Society*, v.98, p.1031-1032, 1976
74. deAZEVEDO, E.R. et al, Intermediate motions as studied by solid-state separated local field NMR experiments. *Journal of Chemical Physics*, v.128, p.1-11, 2008
75. VANVLECK, J., The dipolar broadening of magnetic resonance lines in crystals. *Physical Review*, v.74, p.1168-1183, 1948

76. CLOUGH, K. W. et al, The stochastic theory of the nuclear magnetic resonance line in rotating solids. *Physics Society of London*, v.79, p. 457-467, 1962
77. FENZKE, D. et al, Influence of thermal motion upon the lineshape in magic-angle-spinning experiments. *Journal of Magnetic Resonance*, v.98, p.469, 1992
78. HIRSCHINGER, J. et al, Chemical exchange effects in the NMR spectra of rotating solids. *Journal of Chemical Physics*, v.85, p. 4248, 1986
79. ARIF, M. et al, Chain morphologies in semicrystalline polyfluorene: evidence from raman scattering. *Physical Review Letters*, v. 96, p.25503, 2006
80. CHEN, S.H., et al, Phase behavior of poly(9,9-di-n-hexyl-2,7-fluorene). *Journal of Physical Chemistry B*, v.110, p.4007, 2006
81. CHEN, S.H. et al, Crystalline forms and emission behavior of poly(9,9-di-n-octyl-2,7-fluorene). *Macromolecules*, v.38, p.379, 2005
82. *Cambridge display technology announces another lifetime milestone for blue light emitting polymers:* Disponível em http://www.cdtltd.co.uk/press/archive_press_release_index/2006/586.asp>. Acesso em 03/2008
83. *CDT sees further rapid progress in polymer lifetime development:* Disponível em: http://www.cdtltd.co.uk/press/archive_press_release_index/2006/554.asp>. Acesso em 03/2008
84. BOYD, R. H., Relaxation processes in crystalline polymers: experimental behaviour – a review. *Polymer*. v.26, p.323-347, 1985
85. PAPADOPOULOS, P. et al. Molecular dynamics of oligofluorenes: a dielectric spectroscopy investigation. *Journal of Chemical Physics*, v. 120, p. 2368-2374, 2004.
86. deAZEVEDO, E. R. et al. Principles of centerband-only detection of exchange in solid-state nuclear magnetic resonance, and extension to four-time centerband-only detection of exchange. *Journal of Chemical Physics*, v.112, p.8988-9001, 2000
87. RUINI, A. et al. Solid state effects on exciton states and optical properties of PPV. *Physical Review Letters*, v.88, p.1-4, 2002
88. FERRETTI, A. et al. Electronic properties of polymer crystals: the effect of interchain interactions. *Physical Review Letters*, v.90, p.401-404, 2003